ÜBER DIE

DEPOLARISATION DER WASSERSTOFF-ELEKTRODE DURCH KÖRPER DER AROMATISCHEN REIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
(MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE SEKTION)

DER

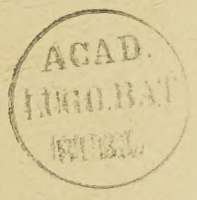
UNIVERSITÄT ZÜRICH

VORGELEGT VON

ADALBERT PANCHAUD DE BOTTENS,
APOTHEKER

AUS POLIEZ-LE-GRAND, ECHALLENS, MOUDON, GRANDSON UND LAUSANNE.

BEGUTACHTET VON DEN HERREN:
Prof. Dr. A. Werner.
Prof. Dr. R. Lorenz.



HALLE A. S.
DRUCK VON WILHELM KNAPP.
1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507217_0089

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Im Jahre 1892 hat W. D. Bancroft[1]) im Laboratorium von W. Ostwald es unternommen, die elektromotorische Kraft von Systemen zu messen, welche er sich durch Kombination je eines Oxydations- mit einem Reduktionsmittel herstellte. Es gelang ihm, diese Körper je nach dem relativen Werte der elektromotorischen Kraft (E. K.) der Kombination in eine Reihe zu gruppieren, die je nach der Stellung der einzelnen Körper in der Reihe den Grad ihrer Reaktionsenergie erkennen liess. Der Zweck jener Arbeit war, zu zeigen, dass die E. K. sogen. Oxydations- und Reduktionsketten sich als algebraische Summe aus den Potentialen zusammensetzt, welche diese Oxydations- und Reduktionsmittel einzeln platiniertem Platin gegenüber ausbildet. Hieraus ergab sich dann eine Spannungsreihe dieser Körper. Nun kann aber auch die Frage aufgeworfen werden, wie sich die E. K. solcher Ketten verhält, deren Elektroden aus eben jenem Oxydations- und Reduktionsmitteln bestehen, wenn diese an einer chemischen Reaktion sich bethätigen, wenn an ihnen irgendwelche Energieänderungen vor sich gehen. Verhältnismässig am einfachsten gestalten sich die Untersuchungen, wenn wir solche Energieänderungen vor sich gehen lassen an Elektroden, die mit Wasserstoff beladen sind. Hierist das Reduktionsmittel der durch Platinmohr in reaktionsfähigen Zustand übergeführte Wasserstoff.

Es lag mir nun daran zu untersuchen, welche Depolarisation, d. h. welche Erniedrigung des Wasserstoffpotentiales den zur Untersuchung herangezogenen Körpern zukomme, in welcher Weise sich die Reduktionsenergie gegenüber prozentisch gleich zusammengesetzten, aber verschieden konstituierten Körpern geltend macht.

Indem ich nun die Nitrokörper einer Prüfung in dieser Richtung unterzog, verfolgte ich den Zweck, nachzuweisen, ob diese, die ja alle bei der elektrolytischen Reduktion in alkalischer oder schwach saurer Lösung Produkte analoger Konstitution, Azo- und Azoxykörper liefern, dasselbe Potential platiniertem Platin gegenüber zeigen, oder, falls Abweichungen vorkommen sollten, in welchem Verhältnisse diese zu einander stehen. Insbesondere aber suchte ich meine Untersuchungen auf einige Stellungs-Isomeren von Nitrokörpern auszudehnen in der Absicht, mit Hilfe der zwar ganz neuen Methode etwa vorhandene Gesetzmässigkeiten nachzuweisen; und es schien die Hoffnung um so begründeter, als es Elbs[1]) gelungen war, für die Reduktion bestimmt substituierter Nitrokörper je nach der Natur und der Stellung des zweiten Substituenten die Richtung, in der die elektrolytische Reduktion verläuft, anzugeben.

Seine Versuche zeigten, dass beispielsweise Ortho- und Paranitranilin, *o*- und *p*-Nitrophenol Diamine liefern, während Metanitranilin und *m*-Nitrophenol als Hauptprodukte Azo- und Azoxyderivate geben.

Dass in diesem Falle das Potential ohne erkennbare Bedeutung für den Verlauf der elektrolytischen Reduktion ist, dass dafür aber ge-

1) W. D. Bancroft, Zeitschr. f. phys. Chemie **10**, 387; Neumann, ebendaselbst **14**, 193.

Panchaud de Bottens, Dissertation.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 133; cf. auch **7**, 328 (Rhode).

wichtigere dynamische Momente in den Vordergrund treten, darauf wird später eingegangen werden.

Es schien mir aber auch notwendig, auch die mit den Nitrokörpern in einem genetischen Zusammenhange stehenden Nitrosokörper, ebenso einige Nitrosamine, die mit letzteren isomer sind, zu einer eingehenden Messung heranzuziehen. Und endlich schien es nicht uninteressant, auf Grund des erhaltenen Mittelpotentials der Nitrosamingruppe zu prüfen ob sich bei der Untersuchung der Isodiazokörper und der Diazoniumkörper eine Zugehörigkeit der ersteren zu den Nitrosaminen in dieser Weise dokumentiere.

Die nachstehende Arbeit zerfällt in zwei Teile:

A. Theoretischer Teil.

B. Experimenteller Teil.

A. Theoretischer Teil.

Zur Untersuchung der Depolarisation von Körpern kann nun auf verschiedene Weise verfahren werden.

1. Man arbeitet nach der Methode, die Le Blanc, Nernst und seine Schüler, Haber ausgearbeitet haben, indem man die Zersetzungsspannung oder Elektrolysierspannung eines Elektrolyten bestimmt, vor und nach Zusatz des zu untersuchenden Körpers. Infolge der Eigenschaft des zugesetzten Körpers, das Potential des Wasserstoffs an der Elektrode zu erniedrigen, nennt man denselben einen Depolarisator.

2. Man bestimmt die Potentialerniedrigung einer Wasserstoffelektrode bei Gegenwart des zu untersuchenden Körpers.

In dieser Arbeit habe ich letztere Methode in Anwendung gebracht, da mir die erstere, die Methode der Zersetzungs- und Elektrolysierspannung, kaum weniger Schwierigkeiten würde geboten haben, als die Bestimmung der Potentialerniedrigung der Wasserstoffelektrode. Diese Methode ist neu und wurde somit gleichzeitig auf ihre Brauchbarkeit untersucht.

Die Anregung, eine derartige Versuchsanordnung in Anwendung zu bringen, verdanke ich Herrn Professor R. Lorenz.

Beschreibung der Methode.

Molekularer Wasserstoff ist kein Reduktionsmittel; er wirkt wohl kaum als solches, wenn derselbe ein **blankes** Platinblech bespült, das in der Lösung des zu reduzierenden Körpers sich befindet.

Verwendet man jedoch platiniertes Platin und leitet Wasserstoff an dieses Metall, so findet vermöge der katalytischen Wirkung des Platinrohres eine chemische Reaktion statt.

Diese Reaktion muss dieselbe sein, wie diejenige, welche entsteht, wenn der Wasserstoff bei der Zersetzungs-Spannung von Wasserstoff liefernden Elektrolyten in Gegenwart von Depolarisatoren entwickelt wird.

Molekularer Wasserstoff, der an eine platinierte Platinelektrode geleitet wird, erteilt diesem ein gleiches Potential, wie Wasserstoff im Augenblicke seiner Entladung aus H-Ionen bei der Zersetzungs-Spannung von Wasserstoff liefernden Körpern. Daraus kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass die Eigenschaften des auf beiderlei Weise zur Verwendung kommenden Wasserstoffes identisch und daher zu denselben chemischen Reaktionen befähigt sind.

Einen Gegensatz hierzu bildet aber der unter Anwendung von verschiedenen Spannungen elektrolytisch entwickelte Wasserstoff, weil dieser unter verschiedenen Drucken entwickelt wird und demgemäss zu verschiedenen Reaktionen Veranlassung geben kann, die sich, wie Haber gesagt hat, abstufen lassen. Nach der angewendeten Methode kann also immer nur eine Reduktionsstufe erreicht werden, nämlich diejenige, die sich von selbst mit H_2 von 1 Atmosphäre an einer Wasserstoffelektrode ausbildet. Zur Ausführung der Versuche leitet man Wasserstoff an eine platinierte Platinelektrode; schaltet diese gegen eine Ostwaldsche $n/10\,KCl$-Elektrode, bestimmt die elektromotorische Kraft und giebt nun den auf seine depolarisierende Wirkung zu prüfenden Körper zum Elektrolyten. Hierbei beobachtet man im gleichen Augenblicke ein Fallen der E. K., die nach einiger Zeit — die Einstellung braucht bald mehr, bald weniger Zeit — zum Stillstand kommt. Sorgt man durch Umrühren des Elektrolyten für Erneuerung des Depolarisators an der Elektrode, so hält sich

das Potential ziemlich lange konstant, bis der Depolarisator in der Elektrode so verarmt ist, dass dieselbe sich durch weiteres Zuleiten von Wasserstoff wiederum mit diesem Gase sättigen kann. Dies giebt sich dann in einem Steigen des Potentials in der Richtung nach dem des Wasserstoffs kund. In vielen Fällen wird der Depolarisator in der Elektrode so weit aufgebraucht, dass in der That das ursprüngliche Wasserstoffpotential innerhalb der Beobachtungszeit wieder erreicht wird. In andern Fällen war dies nicht der Fall, sei es, dass die Zeit, nach welcher der Depolarisator verbraucht sein würde, eine viel über die Beobachtungszeit hinausgehende ist, sei es, dass die entstehenden Reduktionsprodukte einen Eigeneinfluss auf das Potential ausüben, so dass das Wasserstoffpotential sich überhaupt nicht wieder herstellen kann.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob sich durch Aufzeichnen der E. K. nach bestimmten Zeiträumen Kurven charakteristischen Verlaufes erzielen liessen, ob sich vielleicht in diesen das Verhältnis der Aenderungen der Konzentration des Depolarisators zum Potential ausdrücken würde und somit eine Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeit zum Potential finden lasse, bezw. ob sich erstere aus dem Potential rechnerisch ergebe.

Als Abscisse wurde die Zeit, als Ordinate das Potential aufgetragen. Letzteres wurde bei der Untersuchung der Nitrokörper alle fünf Minuten bei Nitrosokörpern wurde die Beobachtung nach Verlauf von je 30 Sekunden notwendig. Es zeigt sich jedoch eine grosse Abweichung zwischen den einzelnen Kurven, obwohl peinliche Sorgfalt sowohl auf Reinheit des zu untersuchenden Körpers als auch der Elektrode, wie auf die Einflussgeschwindigkeit, Temperatur und Konzentration verwendet wurde. Dies veranlasste mich, in der Folge von der Konstruktion solcher Kurven Abstand zu nehmen, das Potential jedoch nur so lange zu beoachten, als ein weiteres Sinken nicht mehr, dagegen ein stetiges Steigen wahrzunehmen war.

Ich gebe im experimentellen Teil einige der Ergebnisse solcher Kurvenbeobachtungen von Nitro- und Nitrosokörpern.

Die Kurven der Nitrokörper zeigen in ihrem Verlauf nichts Charakteristisches; dagegen ersieht man aus denen der Nitrosokörper folgendes: das tiefste Potential bleibt einige Zeit konstant, steigt dann rasch, an um dann in eine Zone zu gelangen, in der es hin- und herschwankt. Dies beobachtet man besonders gut, wenn der Elektrolyt sich in Ruhe befindet, wenn also kein frischer Depolarisator an die Elektrode gelangt, sondern nur der in der Elektrode befindliche sich aufbraucht. Erhält man jedoch den Elektrolyten durch strömenden Wasserstoff in Bewegung, so bleibt das Potential ziemlich lange konstant und beginnt regelmässig anzusteigen. Die aufsteigende Kurve verläuft dann linear. In dem Maasse, als die Konzentration des Depolarisators in der Elektrode abnimmt, steigt das Potential allmählich an gegen dasjenige des Wasserstoffes; so geschieht es dann, dass das Wasserstoffpotential erreicht ist, bevor überhaupt der Depolarisator im Elektrolyten ganz aufgezehrt ist.

Diese letztere Thatsache zeigt, dass die Erreichung des *H*-Potentiales auf eine völlige Reduktion im Elektrolyten nicht schliessen lässt. Da es solchergestalt nicht möglich war, auch durch kräftiges Umrühren des Elektrolyten das depolarisierte Potential in der Elektrode konstant zu halten und so gleichzeitig im Elektrolyten grössere Mengen des Reproduktionsproduktes anzuhäufen, so wurde darauf verzichtet, eine nähere Untersuchung der Reproduktionsprodukte auszuführen. Haber[1]) hat nun dargelegt, dass jede Reduktion eines Depolarisators, ausgeführt bei demjenigen Potential, welches dieser einer Platinelektrode gegenüber zeigt, zu einem einheitlichen Produkt führt. Die von mir angewendete Methode lässt sich aus den angegebenen Gründen zu diesem Zwecke nicht verwenden. Will man praktische Reduktionsprozesse so durchführen, dass einheitliche Endprodukte entstehen, so hat man nach der von Haber angegebenen Methode die Depolarisatoren bei demjenigen Kathodenpotential elektrolytisch zu reduzieren, welches der zu reduzierende Körper gegenüber demjenigen Elektrodenmaterial einnimmt, welches zu der betreffenden Potentialmessung verwendet wurde. Auf eine Feststellung der Reduktionsprodukte konnte ich um so eher verzichten, als diese von Elbs und seinen Schülern für eine ausser-

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 506.

ordentlich grosse Zahl von Nitrokörpern analytisch bestimmt wurden und es Haber gelungen war, auf Grund dieser Befunde und des Thatsachenmaterials, das Bamberger, Häussermann und Gattermann zusammengetragen, ein Reaktionsschema aufzustellen, nach welchem die Reduktion von Nitrokörpern — in schwach alkalischer oder schwach saurer Lösung — vor sich geht.

Es kommt hinzu, dass der Verlauf der Kurven keineswegs ein so einfacher ist, als nach oben auseinander gesetzter Theorie es den Anschein haben sollte. Bei denjenigen Kurven, bei welchen das Potential des Wasserstoffes innerhalb der Beobachtungszeit nicht wieder erreicht wurde (Nitrokörper) sind eine Reihe von eigentümlichen Störungen vorhanden. Es zeigt sich, dass hierbei die Löslichkeit des Depolarisators auf den Verlauf der Kurven von Einfluss ist.

Wie schon öfter bemerkt wurde, wurden Nitro-, Nitroso- und Azokörper untersucht, Körper, die sich durch eine mehr oder minder grosse Schwerlöslichkeit in wässeriger Säure oder Alkali auszeichnen. Giebt man die alkoholische Lösung des Depolarisators zum Elektrolyten, so findet Emulsion statt; alsdann scheidet sich der Körper gemäss seiner Unlöslichkeit wieder aus. Beobachtet man nun gleichzeitig das Galvanometer, während man die Lösung eines Nitrokörpers, der die Eigenschaft hat, in Berührung mit wässeriger Lösung nicht sofort sich auszuscheiden, so sieht man, dass der tiefste Punkt der E. K. nur kurze Zeit konstant innegehalten wird, dass sie innerhalb 1 bis 3 bis 5 Minuten rasch ansteigt, um erst dann in dem Maasse langsam sich zu verändern, als die chemische Konzentrationsveränderung, die Reduktion, einsetzt. Diese rasche Aenderung während der kurzen Zeit entspricht der Ausscheidung. Besonders auffallend war diese Erscheinung bei der Untersuchung der Azokörper. Und hier konnte dieselbe besonders gut beobachtet werden, infolge der hochgradigen Schwerlöslichkeit dieser Körpergruppe. Es war geradezu möglich, den Gang des Galvanometers in Uebereinstimmung mit dem Augenschein der mehr und mehr vor sich gehenden Abscheidung des Depolarisators zu finden. Ein objektiver Beweis für die Behauptung der Abhängigkeit des Potentials von der Löslichkeit und Abscheidung des Depolarisators liess sich an dem Azobenzol erbringen. Giebt man eine gesättigte alkoholische Lösung von Azobenzol zu der in Schwefelsäure tauchenden Wasserstoffelektrode, so fällt das Potential der Elektrode auf einen sehr tiefen Wert herab, trotzdem sich durch das Vermischen der Lösungen eine Emulsion von Azobenzol gebildet hat. In den nächsten Augenblicken scheidet sich aus der Emulsion festes Azobenzol aus, und gleichzeitig steigt das Potential der Wasserstoffelektrode an, um sich dann auf einen konstanten, lang andauernden Wert einzustellen, der aber nicht die Höhe des ursprünglichen Wasserstoffpotentials besitzt. Das sich so ausbildende Potential entspricht der Konzentration des sich noch in der Lösung befindlichen Azobenzols, also der gesättigten Lösung von Azobenzol unter den gegebenen Umständen. Dass dies letztere wirklich der Fall ist, ergab sich aus folgendem Versuch: Eine H_2SO_4, die 10% Alkohol enthielt (entsprechend der Zusammensetzung des angewendeten Elektrolyten) wurde mit Azobenzol bis zur Sättigung geschüttelt, darauf wurde 1 ccm von dieser Lösung in das Gefäss eingebracht und die Depolarisation gemessen. Ich erhielt sofort und für sehr lange Zeit das hohe Potential, das sich in den früheren Versuchen nur allmählich ausgebildet hatte, als sich der Ueberschuss der gelösten Substanz aus der Emulsion ausschied.

Solche Uebersättigungserscheinungen mögen wohl die Ursache abgegeben haben zu den so oft auftretenden Unregelmässigkeiten in den Potentialen, die die Arbeit zu einer sehr mühevollen gestalteten und mich veranlassten, von Zeit zu Zeit stets wieder Kontrollversuche vorzunehmen.

Man könnte nun glauben, eine genaue Beobachtung könnte dadurch gesichert werden, dass für eine genügende Lösung des Depolarisators im Elektrolyten gesorgt würde, indem genügend Lösungsmittel verwendet würde. Dies konnte so eingerichtet werden, dass von Anfang an in einem stark alkoholhaltigen Elektrolyten das Wasserstoffpotential bestimmt, alsdann die Lösung des Depolarisators zugegeben und abermals das Potential bestimmt wurde. Bei diesen Untersuchungen kam normale Kalilauge, die 50% Alkohol enthielt, zur Verwendung.

Die Bestimmung des Wasserstoffpotentials in einem Elektrolyten erwähnter Zusammensetzung machte keine grossen Schwierigkeiten, wenngleich die Einstellung zur Konstanz eine ausserordentlich träge war. Wurde nun der Depolarisator zugefügt, so erfolgte wohl völlige Lösung desselben, jedoch war unvermuteterweise die Erniedrigung der E. K. nicht so gross, als wenn bloss ein ganz geringer Bruchteil des Depolarisators gelöst gewesen wäre. Einzig und allein für das Azobenzol habe ich eine tiefere Erniedrigung der E. K. bei den hohen Konzentrationen beobachten können. Die Ursache dieser Erscheinung, die besonders bei den Nitro-, Nitrosokörpern und Nitrosaminen zu Tage trat, ergab sich in der Anwesenheit der grossen Menge von Alkohol, der die Einstellung der tiefsten E. K. mit Sicherheit ausserordentlich verlangsamt, so dass bei keinem der untersuchten Nitro-, Nitrosokörper und Nitrosamine das Potential erreicht wurde, welches sich ohne Aufwendung von Alkohol bloss mit einem Bruchteil von gelöstem Depolarisator ausgebildet hatte.

Es erinnert diese Erscheinung an die Vergiftungsphänomene, die sich am kolloïdalen Platin zeigen, dessen fermentative Wirkung durch Blutgifte vernichtet wird[1]).

Diese Fragen bewogen mich, systematisch zu untersuchen, in welchem Grade die Konzentration das Potential zu beeinflussen vermöchte, und ich unternahm es daher, für mindestens je einen Körper der drei Hauptgruppen in mindestens vier Verdünnungen die Depolarisationswerte zu bestimmen.

Im allgemeinen zeigen sämtliche in dieser Richtung untersuchten Körper das eigentümliche Verhalten, das in den extremen Verdünnungen (grösste und kleinste) Aenderungen innerhalb einer Zehnerpotenz keine grossen Abweichungen im Potential hervorzubringen vermögen, dass jedoch bei mittleren Konzentrationen eine starke Beeinflussung des Potentials sich geltend machte. Ich habe für einen einzigen Körper, das Trinitrophenol (Pikrinsäure), eine genaue Kurve der Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration bei zwölf verschiedenen Verdünnungen konstruiert. Die Zone des steilsten Verlaufes der Kurve ist auch die Zone der grössten Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Frage, was stellt uns der beim Zusatz eines reduzierbaren Körpers hervorgebrachte Potentialabfall an der Wasserstoffelektrode dar, muss einerseits zusammenhängen mit den Erscheinungen der elektrolytischen Reduktionsgeschwindigkeit in ihrer dynamischen Betrachtung, wie dieselbe durch die grundlegenden Arbeiten Habers angebahnt worden ist, anderseits kommt aber die Natur der Gaselektroden hierbei in Frage. Was die letztere anbetrifft, so hat Lorenz im Jahre 1899 gelegentlich einer Arbeit von V. Höper über die E. K. des Kohlenoxyds folgende vier Möglichkeiten unterschieden, die sich an Gaselektroden abspielen können:

1. Ein Ionen lieferndes Gas geht in seine Ionen (reine Nernstpotentiale) über. Beispiel: Wasserstoff liefert Wasserstoffionen.
2. Das elektromotorisch aktive Gas wird durch ein elektromotorisch inertes Gas verdünnt, das auf dasselbe überdies keinerlei chemische Einwirkung ausübt. Das entstehende Potential ist dann ein Partialdruckpotential (Verdünnungspotential).
3. Mischt man zwei elektromotorisch wirksame Gase miteinander, so kommen beide, sei es, dass sie chemisch aufeinander reagieren oder nicht, in elektromotorische Wirksamkeit, und das erhaltene Potential ist ein mehr oder weniger kompliziertes Mischpotential. Ein solches entsteht z. B. beim Aufleiten von Knallgas auf eine platinierte Elektrode oder von Luft auf eine *H*-Elektrode.
4. Von den beiden Gasen ist nur eines elektromotorisch wirksam, hingegen vereinigen sich die Gase durch chemische Affinität.

In diesem Falle wird elektromotorisch wirksames Gas genau wie in Fall 2 einfach verdünnt, und da diese Verdünnung auf chemischem Wege geschieht, werden die Potentiale chemische Verdünnungspotentiale genannt. Bei diesen ist der Partialdruck variabel und hat als eine Art Grenze diejenige, welche dem sich verbindenden Körper in dem Gleichgewichtszustande der Verbindung zukommt. Ein hierher gehöriger Fall ist vielleicht die E. K. des Kohlenoxydgases, wenn

1) Bredig, Zeitschr. f. phys. Chemie, Jubelbd. **31**, 258; Kobert, Intoxikationen.

man dieses als elektromotorisch inaktiv ansieht und es gleichzeitig mit Sauerstoff an eine Elektrode leitet. Das entstehende Potential ist ein Sauerstoffpotential, entstanden durch den Partialdruck des Sauerstoffs in dem Gleichgewichtszustande $2\,CO_2 = 2\,CO : O_2$.

Von diesen vier Fällen können ferner mehrere sich gleichzeitig an der Gaselektrode abspielen, so dass Vorgänge und Potentiale von ausserordentlicher Komplikation denkbar sind.

Im Lichte dieser Theorie betrachtet, können die Vorgänge an den Elektroden, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, etwa folgendermaassen aufgefasst werden. Nehmen wir zunächst an, der zugesetzte Körper sei an sich elektromotorisch unwirksam, wohl aber sei er ein durch Wasserstoff reduzierbarer Körper; in diesem Falle wird er sich unter der katalytischen Einwirkung des Platinmohres an der Platinmohrschicht, die zunächst mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck gesättigt ist, verbinden; da die Sättigungsgeschwindigkeit des Platinmohrs mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck eine bedeutend kleinere ist, als die Geschwindigkeit mit der der Depolarisator den Wasserstoff aufzehrt, so wird das Platinmohr, in welchem sich die elektromotorische Wirksamkeit des Wasserstoffs vollzieht, an diesem Gase verarmen. Ist die Geschwindigkeit der Depolarisation sehr gross, so kann diese Verarmung theoretisch bis zum Gleichgewichtszustand der depolarisierenden Reaktion erfolgen. In diesem Falle würde ein sogen. chemisches Verdünnungspotential zustande kommen. Im allgemeinen wird aber die Reduktionsgeschwindigkeit nicht gross genug sein, um diesen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Das entstehende tiefe Potential wird also einer Differenzwirkung zwischen der Geschwindigkeit der Wiederaufladung des Platinmohrs aus dem Gasraum und der Depolarisationsgeschwindigkeit darstellen. Aber es werden im allgemeinen bei der Entstehung des beobachteten Potentials noch andere Umstände mitwirken können. Es ist nämlich durchaus nicht ausgeschlossen, dass sowohl dem zu untersuchenden Körper als dessen Reduktionsprodukten Eigenpotentiale zukommen, und in diesem Falle werden sich diese mit dem durch Verarmung hervorgerufenen Wasserstoffpotential mischen. Es wird also dann sich über das chemische Verdünnungspotential noch ein Mischungspotential superponieren. Auf die nähere Aufklärung und Unterscheidung dieser einzelnen Vorgänge bei den einzelnen Körpern konnte in der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen werden. Ich begnüge mich damit, die durch diese verschiedenen Umstände entstehenden Depolarisationswerte namentlich in Rücksicht auf die verschiedenen Körperklassen dem absoluten Werte nach zu bestimmen, damit man zunächst darüber orientiert sei, ob und welcher Zusammenhang zwischen den Depolarisationswerten und den Körperklassen vorhanden ist. Dieser absolute Wert repräsentiert nun, wenn er auch physikalisch auf einer komplizierten Kombination von verschiedenen Umständen beruht, doch immerhin ein gewisses Maass der Reduzierbarkeit der Körper durch die Wasserstoffelektrode bei Gegenwart von Platinmohr; denn man muss bedenken, dass eben der Reduktionsvorgang, wenn er auch physikalisch kompliziert ist, in seiner Geschwindigkeit von allen diesen erwähnten Umständen beeinflusst ist.

Die von mir gemessene Grösse ist im folgenden als „Depolarisationswert“ bezeichnet. Als das positive Resultat ergab sich in der That ein Zusammenhang der Depolarisationswerte mit der chemischen Natur der Körper, so dass also die oben auseinander gesetzten, das Potential störenden und komplizierenden Umstände offenbar bei den verschiedenen Gruppen in ähnlicher Weise ausgebildet werden.

B. Experimenteller Teil.

Die Arbeitsmethode.

Der Apparat, welcher zur Messung der Depolarisation diente, setzte sich folgendermaassen zusammen:

Ein cylindrisches Gefäss *A* von 11 cm Höhe und 2 cm lichter Weite besass in etwa 2 cm Höhe über dem gewölbten Boden ein seitliches verkehrt U-förmig gebogenes Ansatzrohr von 1 bis 3 mm lichter Weite *a*. Das Ende dieses Glasrohres war etwas verjüngt, schief abgeschnitten und endigte ungefähr 1 cm über dem Boden. Im obersten Teile des Glasbügels war ein Glashahn *b* eingeschliffen. In dieses Cylindergefäss passte ein dreifach durchbohrter Kautschukpfropfen, dessen eine Oeffnung ein kurzes Glasrohr zur Aufnahme des Elektrodenstieles *e* enthielt, durch dessen zweite Oeffnung die Zuleitung des Wasserstoffes *w* ging, während in die dritte ein Scheidetrichter so gesteckt wurde,

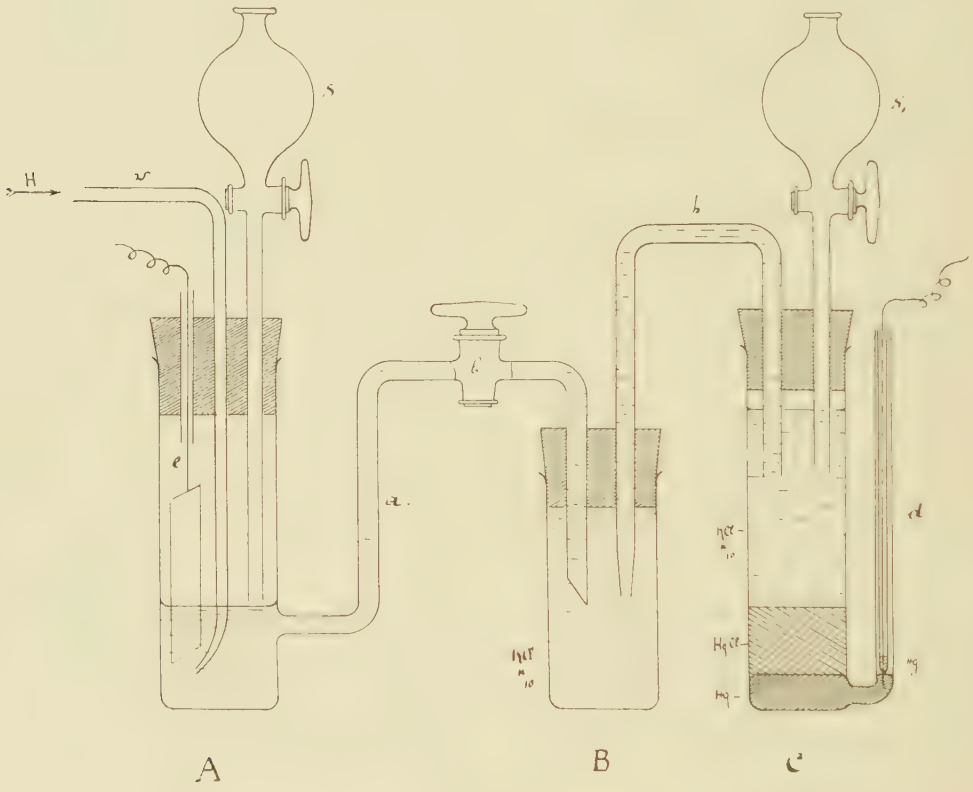


Fig. 1.

dass dessen untere Mündung gerade in der Höhe der Abzweigung des Ansatzrohres *S* endigte. Die Wasserstoffzuleitung lief in eine feine Kapillare aus. Das Ansatzrohr tauchte in ein kleines cylindrisches Gefäss *B*, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen festgehalten wurde; in dieses tauchte durch die zweite

Kautschukbohrung das Heberrohr h einer Ostwaldschen $^1/_{10}$n. Kalomel-Elektrode C, welcher folgende Gestalt gegeben wurde:

Ueber dem ebenen Boden eines Cylindergefässes von 11 cm Höhe und $2^1/_2$ cm lichter Weite wurde ein Glasrohr d angeblasen, das in einer horizontalen Entfernung von 1 cm nach aufwärts gebogen wurde und 2 cm über der Oeffnung des Cylindergefässes endigte. Die engere Röhre nahm die Stromführung auf, die bis auf den Grund reichte, während die weite Oeffnung des Gefässes durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen war, durch dessen eine Bohrung der umgebogene Heber h die Verbindung mit dem vorerwähnten kleinen Zwischengefäss vermittelte, während durch die andere das Ausflussrohr eines kleinen Scheidetrichters führte, der mit Chlorkaliumlösung gefüllt war und eine leichte Erneuerung des Elektrolyten in der N-Elektrode S ermöglichte.

Von solchen Gefässen beiderlei Art wurden mehrere hergestellt zur gleichzeitigen Vorbereitung und Durchführung mehrerer Versuche.

Die Normalelektroden wurden in üblicher Weise hergestellt. Sie wurden öfter mit einer stets ausser Gebrauch stehenden, frisch hergestellten Elektrode zur Kontrolle ihrer E. K. verglichen. Um eine Verunreinigung der KCl-Lösung zu verhindern, wurde nach jedem Depolarisationsversuch ein bedeutendes Quantum $^1/_{10}$ KCl durch Scheidetrichter, Gefäss und Heber geschickt.

Die Wasserstoffelektrode wurde folgendermaassen hergestellt:

Drei blanke Platinbleche von 1 cm Breite und 6 cm Länge wurde in HNO_3 gekocht, geglüht und in einer nach Lummer und Kurlbaum[1]) hergestellten Chloroplatinsäurelösung während fünf Minuten platiniert. Hierauf wurde sie eine Stunde in mässig konzentrierter Salpetersäure zur Entfernung des in der Elektrode abgeschiedenen Bleies erhitzt, alsdann ein bis zwei Stunden in destilliertem Wasser gekocht.

In dieser Arbeit kamen als Elektrolyten folgende Substanzen zur Verwendung: normale Schwefelsäure, normale Kalilauge, normale Essigsäure und normale Natriumacetatlösung.

Der Elektrolyt wurde in das Depolarisationsgefäss eingefügt, der Hahn am Glasbügel geöffnet und durch Neigen des Gefässes der Heber mit der Flüssigkeit gefüllt. Sobald das Flüssigkeitsniveau den oberen Rand des Ansatzrohres erreicht hatte, wurde der Glashahn geschlossen, der Apparat mit dem Schaltgefäss so verbunden, dass keine Spur von Luft im Heber sich aufhielt; sodann wurde die $^1/_{10}$n. Elektrode an das Schaltgefäss geschlossen.

Um eines luftfreien Zusammenschlusses der Gefässe sicher zu sein, verfährt man folgendermaassen:

Man treibt das Heber-Rohr der Elektrode durch den Kautschukstopfen des Mittelgefässes, füllt dieses ganz mit Chlorkaliumlösung und schliesst nun das Gefäss an den Stopfen. Die verdrängte KCl-Lösung fliesst durch die zweite Bohrung im Pfropfen aus, hierauf drückt man vorsichtig das vorbereitete Depolarisationsgefäss mit seinem Heber-Rohr in die zweite Oeffnung im Stopfen des Mittelgefässes, während man gleichzeitig den Hahn am Scheidetrichter in der Normalelektrode öffnet. Die verdrängte KCl-Lösung steigt in die Elektrode zurück. Man schliesst den Hahn dieses Scheidetrichters sofort. Der Hahn am Depolarisationsgefäss wird nur zur Messung der E. K. geöffnet. Man erkennt leicht, dass die Diffusion der verschiedenen Elektrolyten auf ein Minimum gebracht wird, dass aber namentlich Niveauausgleiche trotz der sehr grossen Unterschiede völlig vermieden sind. Es ist aber hauptsächlich darauf zu achten, dass die Hähne in den Scheidetrichtern der Normalelektrode tadellos eingeschliffen seien; die geringste Mangelhaftigkeit am Schliff giebt Anlass zu Strömungen von der Elektrode zum Depolarisationsgefäss, Verunreinigung des Elektrolyten mit KCl-Lösung.

Man setzt alsdann den Kautschukpfropfen, der Scheidetrichter, Wasserstoff-Zuleitungsrohr und Elektrode enthält, auf das Depolarisationsgefäss und sorgt dafür, dass die Elektrode nicht tiefer als 1 cm in den Elektrolyten eintauche; ferner ist darauf zu achten, dass das Abflussrohr des Scheidetrichters mit dem Elektrolyten ganz gefüllt sei und das Niveau des Elektrolyten berühre. Dies ist aus dem Grunde

1) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyten.

nötig, um ein sicheres, gleichmässiges Ausfliessen der in den Scheidetrichter eingefüllten Lösung des Depolarisators zu bewirken; andernfalls könnte es vorkommen, dass der Ausfluss gar nicht oder nur träge vor sich geht, und man gewärtigt dann starke Unregelmässigkeiten des tiefsten Potentials, die, wie schon angeführt, auf Verschiedenheiten in der Sättigung des Elektrolyten mit Depolarisator zurückzuführen sind (vergl. Kurve *a* in Fig. 5 auf S. 15 für das Azobenzol).

Der so zusammengesetzte Apparat wurde bis fast zum Rande des Gefässes in einen Thermostaten gestellt. Die Temperatur wurde durch einen Toluolregulator auf 35° C. konstant erhalten. Diese Temperatur wurde gewählt, weil die umgebende Luft im Laboratorium im Sommer sehr oft über 32° C. zeigte.

Der zur Verwendung gelangte Wasserstoff wurde lange Zeit in einem Kippschen Apparate aus Zink und Salzsäure entwickelt. Er passierte Waschflaschen, die mit Permanganat, Kupfersulfat zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen und Absorption von Antimon-, Arsen- und Schwefelwasserstoff gefüllt waren. Alsdann wurde er vor Eintritt in den Apparat zum Vorwärmen durch eine Bleischlange geleitet, die sich im Thermostaten befand.

Später wurde derselbe einer Bombe entnommen und vor Eintritt in den Elektrolyten mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gewaschen.

Es zeigte sich die merkwürdige Thatsache, dass das Wasserstoffpotential in der vorliegenden Apparatenkombination nicht immer dieselben Werte zeigte. Der Grund hierfür konnte an der *Pt*-Elektrode nicht liegen, da nach jedem Versuche die alte Platinierung und somit alle in ihr vorhandenen organischen Körper entfernt wurden und ich die neue Platinierung stets in gleicher Weise sorgfältig ausführte. Da es mir aber bei den Versuchen nicht darum zu thun war, den absoluten Wert des Wasserstoffpotentials, sondern nur die Differenz der elektromotorischen Kräfte zu kennen, und da somit die Fehlerquelle beide Werte in gleichem Maasse beeinflusst, so müssen die bestimmten Depolarisationswerte die richtigen sein. Dieser Grund enthob mich auch der Berechnung der Diffusionskette im Zwischengefäss $KCl \mid H_2SO_4$.

In n/1 H_2SO_4 betrug das *H*-Potential 0,395 — 0,401,

„ n/1 KOH 35° C. 1,11,

„ n/1 CH_3COOH 0° C. 0,40,

„ 4n/CH_3COONa 0° C. 0,873,

„ 4n/CH_3COOH 35° C. . . . . 0,451.

Der Messapparat.

Der Apparat, welcher zur Messung der E.K. diente, bestand aus einem D'Arsonval-Galvanometer mit Spiegelablesung mittels Fernrohr. Die Schaltung ergiebt sich aus beistehender Figur. Sie besteht aus einer Wippe *I*, einem Kommutator *C* und einem doppelpoligen Unterbrecher *U*. Bei Stellung *o* der Wippe *I* ist der Depolarisationsapparat eingeschaltet, bei Stellung *U* das Normalelemet *N* zur Aichung des Galvanometers. Von *I* geht der Strom zum Kommutator *C*, dann zum Unterbrecher, von da zum Galvanometer, welchem ein passender Ballastwiderstand vorgeschaltet ist. Dieser betrug 1030000 Ohm. Es berechnet sich daraus die Empfindlichkeit des Galvanometers zu $2{,}3 \times 10^{-9}$ Amp. pro Millimeter der Skala. Das Galvanometer wurde mittels eines Normalclarks geaicht, das von Zeit zu Zeit mit einem Normalclark der Reichsanstalt verglichen wurde.

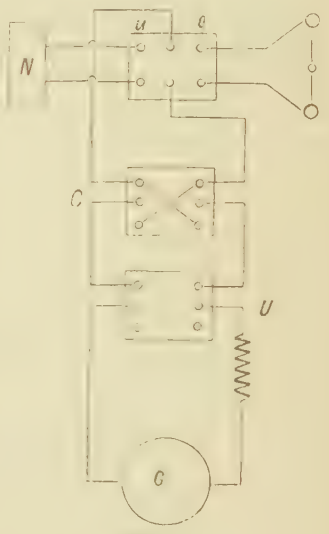


Fig. 2.

Es mag vielleicht auffallend erscheinen, dass zur Messung der elektromotorischen Kräfte nicht die Poggendorffsche Kompensationsmethode herangezogen wurde, eine Methode, deren Resultate vom innern Widerstand der Zelle unabhängig sind. Und gerade in diesem Falle wäre es angezeigt gewesen, eine solche Methode zu benutzen, da die beschriebenen Apparate einen grossen inneren Widerstand besitzen. So sehr ich diese Gründe zu berücksichtigen suchte, so konnte ich bei der Art der Behandlung des Stoffes nur die eine dynamische Beobachtungsmethode in Anwendung

bringen. Einerseits mit Rücksicht auf die nicht sehr lange vorhandene Konstanz des Potentials, anderseits, weil ich am Galvanometer jede Aenderung der E. K. in jedem Zeitmoment beobachten wollte. Dies war unumgänglich notwendig bei der Untersuchung von Nitrosokörpern, da die E. K. infolge der grossen Reduktionsgeschwindigkeit und die durch sie bedingte rasche Konzentrationsänderung eine sehr rasche Aenderung des Potentials bedingte.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem die Gefässe in der beschriebenen Weise zusammengesetzt worden waren, wurde ein Wasserstoffstrom so lange an die Elektrode geleitet, bis ein weiteres Steigen der E. K. nicht mehr zu beobachten war. Man gewahrte nun, dass, wenn einmal der höchste Punkt der E. K. eingetreten, bald ein Sinken um einige Milli-Volt bemerkbar ist, worauf alsdann Konstanz eintritt. Es wird alsdann 1 ccm einer molekularen Lösung des zu untersuchenden Depolarisators in absolutem Alkohol durch den Scheidetrichter gegeben, der Hahn geöffnet, einfliessen gelassen und zur Messung der Glashahn am U-förmigen Ansatzrohr geöffnet. Es findet nun ein bald langsameres, bald rascheres Sinken der E. K. statt, bis zu einem tiefsten Punkt. Es wurde nun bei Nitrokörpern das Potential ununterbrochen während zwei Stunden beobachtet unter Notierung der E. K. nach je 5 Minuten; bei Nitrosokörpern war eine Beobachtung und Notierung nach je 30 Sekunden notwendig.

Nach Beendigung eines Versuches wurde der Apparat auseinandergenommen, indem vorerst der Hahn des Verbindungsbügels geschlossen, der des Scheidetrichters an der Normalelektrode geöffnet wurde. Dadurch wurde verhindert, dass Druckänderungen sich nicht durch das seitliche Ansatzrohr der Normalelektrode ausgleichen konnten, was stets eine Störung der *Hg*-Schicht zur Folge hat. Die Elektrode wurde zuerst mit Wasser gewaschen, dann ihrer Platinmohr-Schicht mit Königswasser entblösst, gewaschen und frisch in einer nach Lummer und Kurlbaum[1]) hergestellten Chloroplatinsäure platiniert, dann eine Stunde in heisser, mässig konzentrierter Salpetersäure zur Entfernung des in der Platinschicht niedergeschlagenen Bleies belassen und zwei Stunden in öfters gewechseltem Wasser ausgekocht. Vor jedem Versuche wurden die Elektroden nochmals $^1/_2$ Stunde in kochendem Wasser erhitzt.

1) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyten.

Berechnung der Werte.

Durch Subtraktion der tiefsten E. K. der Kette: *HPt* | Depolarisator | $H_2SO_4 KCl HgCl Hg$ von der E. K. der Kette: *H* | *Pt* $H_2SO_4 KCl$ *HgCl Hg* ergiebt sich direkt die Erniedrigung der E. K. des *H* durch den Depolarisator. Unter Berücksichtigung der Richtung des Stromes ergiebt sich aus der algebraischen Summe aus dem Einzelpotential der $^1/_{10}$ n. Calomelelektrode = 0,616 und der E. K. der Kombination, das Einzelpotential des Wasserstoffes.

Die Werte sind angegeben in Volt. Wie schon öfters bemerkt wurde, bot die Messung der E. K., namentlich bei Nitrokörpern, grosse Schwierigkeiten, indem oft sehr zahlreiche Versuche ausgeführt werden mussten, bis mindestens drei mit drei verschiedenen Elektroden vorgenommene Messungen übereinstimmten. Der Grad ihrer Genauigkeit variiert von Körper zu Körper; so bietet es keine grossen Schwierigkeiten für *p*-Nitrosokörper, Nitrophenole in alkalischer Lösung, Phenylhydroxylamin in saurer Lösung, Werte zu erhalten, die nur um 1 bis 2 Millivolt voneinander abweichen; für andere genügt ein Dutzend Versuche nicht, obwohl nach jedem Versuch die alte Platinierung entfernt und frisch platiniert wurde, nur wenig abweichende Potentiale zu bestimmen (Nitrosoacetanilid, Isodiazobenzol in saurer Lösung, Kaliumnitrat in schwefelsaurer Lösung). Schliesslich gelang es auch bei diesen.

Ich bezeichne die Werte als übereinstimmend, wenn die Abweichung höchstens 0,01 Volt beträgt; wie bemerkt, ist es mir jedoch gelungen, durch die stets wiederholten Kontrollversuche Werte zu berechnen, die nur um einige Millivolt differieren. Aber, wenn selbst die Fehler bis zu 0,01 Volt betrügen, dank den Fehlerquellen, die der Methode anhaften, so würde diese die erhaltenen Resultate keineswegs ändern, indem ich, wo es mir um eine Charakterisierung verschiedener Körper zu thun war, Differenzen berücksichtigte, die grösser als 0,01 Volt waren.

Die Resultate wollen uns zeigen, in welchem Verhältnisse die Glieder je einer Klasse bezüglich ihrer Depolarisationsenergie zu einander stehen, welches die Beziehungen zwischen den Hauptgruppen sind; sie sollen uns Aufschluss darüber geben, ob es vielleicht möglich wäre, Körpern, die gleiche Depolarisationswerte zeigen, wie andere untersuchte, analoge Konstitution zuzuerkennen. Aus diesen Gründen habe ich es für richtig erachtet, die Werte der Depolarisation meist nur auf zwei Dezimalen anzugeben, und nur in den Kurventabellen, in denen die dritte Dezimale für die Konstruktion der Kurve Bedeutung hat, elektromotorische Kraft, Einzelpotential und Depolarisationswert in drei Dezimalen wiederzugeben. Es ist wohl kaum nötig, hinzuzufügen, dass die Messungen auf vier Dezimalen ausgerechnet wurden. Noch möchte ich beifügen, dass in den Tabellenüberschriften

E. K. = Elektromotorische Kraft,
E. P. = Einzelpotential des Wasserstoffes,
D. W. = Depolarisationswert

bedeutet.

Das Untersuchungsmaterial. Die zu untersuchenden Körper wurden, soweit es technische Produkte waren, käuflich bezogen, vor Gebrauch jedoch durch Umkrystallisation gereinigt. Zum grossen Teil musste ich aber die Präparate selbst darstellen, einerseits, um ihrer chemischen Reinheit sicher zu sein, anderseits, weil sehr viele ein längeres Aufbewahren nicht ertragen. Die Darstellungsmethoden sollen bei der Beschreibung der Einzelversuche angegeben werden.

Das Nitrosobenzol verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Dr. Bamberger; das *p*-Nitroso-*m*-Oxyphenyl-*p*-Tolylamin Herrn L. Veillon (Inauguraldissertation, Zürich 1901).

Zur Untersuchung gelangten 53 Körper, von denen sich eine Depolarisation an der Wasserstoffelektrode erwarten liess, und zwar wurde die Untersuchung in zweierlei Weise durchgeführt:

1. In Rücksicht auf die Aenderung der Depolarisation mit der Zeit,
2. in Rücksicht auf die Aenderung der Depolarisation mit der Konzentration des Depolarisators.

Diese Versuche wurden in normaler Schwefelsäure als Elektrolyt ausgeführt. Da sich, wie schon oben auseinandergesetzt, bei der Messung der Depolarisation mit der Aenderung der Zeit keine Gesetzmässigkeit erkennen liess, wurde in der Folge bei sämtlichen untersuchten Substanzen ausschliesslich nur der grösste sich einstellende Depolarisationswert bestimmt. Diese Untersuchungen wurden dann in schwefelsaurer Lösung (n/1), in Kalilauge (n/1), teilweise in Essigsäure verschiedener Konzentrationen bei 35^0 und, wo nötig, bei 0^0 untersucht.

Die folgende Tabelle enthält zur Orientierung die zur Untersuchung herangezogenen Körper zusammengestellt. Das † Zeichen bedeutet einen durchgeführten Versuch.

Tabelle I.

(Die Zahlen vor den Bezeichnungen bedeuten die Molekulargewichte.)

		n/1 H_2SO_4	n/1 CH_3COOH	n/1 KOH	0^0	35° C.
	1. Salpetersäure	†				†
(63)	2. Nitrobenzol	†		†		†
(123)	3. *o*-Nitrophenol	†		†		†
(139)	4. *m*-Nitrophenol	†		†		†
	5. *p*-Nitrophenol	†		†		†
	6. *o*-Nitranilin	†		†		†
(138)	7. *m*-Nitranilin	†		†		†
	8. *p*-Nitranilin	†		†	†	†
	9. *o*-Nitrotoluol	†		†		†
(137)	10. *m*-Nitrotoluol	†		†		†
	11. *p*-Nitrotoluol	†		†		†
(153)	12. *o*-Nitranisol	†		†		†
(167)	13. *p*-Nitrophenetol	†				†

		n/1 H_2SO_4	n/1 CH_3COOH	n/1 KOH	0°	35°C.
(151)	14. *o*-Nitrobenzaldehyd	†		†		†
	15. *m*-Nitrobenzaldehyd	†		†		†
	16. *p*-Nitrobenzaldehyd	†		†		†
(167)	17. *o*-Nitrobenzoësäure	†		†		†
	18. *m*-Nitrobenzoësäure	†		†		†
	19. *p*-Nitrobenzoësäure	†		†		†
(153)	20. *p*-Nitrophenylhydrazin	†				†
(184)	21. 1.2.4. Dinitrophenol	†		†		†
(168)	22. 1.3. Dinitrobenzol	†				†
(182)	23. 1.2.4. Dinitrototuol	†				†
(229)	24. 1.3.5. Trinitro-4-phenol	†		†		†
(47)	25. Salpetrige Säure	†		†		†
(107)	26. Nitrosobenzol	†		†		†
(123)	27. *p*-Nitrosophenol	†		†		†
(109)	28. Phenylhydroxylamin	†		†		†
(122)	29. *p*-Nitrosoanilin	†		†		†
(136)	30. *p*-Nitrosomonomethylanilin	†		†		†
(150)	31. *p*-Nitrosodimethylanilin	†		†		†
(178)	32. *p*-Nitrosodiamethylanilin	†				†
(198)	33. *p*-Nitrosodiphenylamin	†		†		†
(173)	34. α-Nitroso-α-Naphtol	†				†
(173)	35. β-Nitroso-α-Naphtol	†		†		†
(173)	36. α-Nitroso-β-Naphtol	†		†		†
(229)	37. *p*-Nitroso-*m*-Oxyphenyl-*p*-Tolylamin	†				†
(182)	38. Azobenzol	†		†		†
	39. Diazoamidobenzol	†				†
	40. Amidoazobenzol	†			†	†
	41. Oxyazobenzol	†				†
	42. *p*-Azotoluol	†				†
	43. Amidoazotoluol	†				†
	44. Azoxybenzol	†		†		†
(135)	45. Methylphenylnitrosamin	†		†	†	†
(180)	46. *p*-Nitromethylphenylnitrosamin	†		†		†
(150)	47. Aethylphenylnitrosamin	†		†		†
(198)	48. Diphenylnitrosamin	†		†		†
(168)	49. Nitrosoacetanilid	†		†	†	†
	50. Diazobenzolsulfat	†	4 n CH_3COONa	†	†	†
	51. Isodiazobenzolkalium	†		†	†	†
	52. *p*-Nitrophenylnitrosamin-Natrium	†		†	†	†
	53. *p*-Nitrodiazobenzolsulfat	†		†	†	†

Wie man sieht, sind die angeführten Körper in sechs Klassen eingeteilt:

Nitrokörper,
Nitrosokörper,
Azokörper,
Nitrosamine,
Diazoniumkörper,
Isodiazokörper (Isodiazohydroxyde).

Ich muss es mir versagen, bei sämtlichen Nitrokörpern die Tabellen anzugeben, die sich auf die Aenderungen des Potentials mit der Zeit ergaben. Ich gebe nur diejenigen, wo die besprochenen Erscheinungen (S. 5) am charakteristischsten sind.

Die elektromotorische Kraft trage ich als Ordinate auf, die Zeit als Abscisse. Bei Nitrokörpern beobachtete ich meistens während

mindestens zwei Stunden ununterbrochen die Aenderung der E. K., diese wurde alle fünf Minuten notiert. Nitrosokörper zeigen dagegen eine so grosse Oxydationsenergie der *H*-Elektrode gegenüber, dass die Konzentration des Depolarisators viel rascher abnahm und eine entsprechende Aenderung der E. K. bedingte. Ich beobachtete daher alle 30 Sekunden; bei andern jedoch auch wieder alle fünf Minuten.

Tabelle II.

m-Nitrophenol.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des positiven Stromes vom *H* zum *Hg*.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	0,06	— 0,551	0,338
3	0,088	— 0,518	0,314
5	0,091	— 0,524	0,310
10	0,097	— 0,524	0,309
15	0,096	— 0,519	0,305
20	0,099	— 0,516	0,302
25	0,101	— 0,514	0,300
30	0,105	— 0,511	0,296
35	0,106	— 0,509	0,295
40	0,108	— 0,507	0,295
45	0,109	— 0,506	0,293
50	0,110	— 0,505	0,293
55	0,111	— 0,504	0,291
60	0,112	— 0,500	0,290
65	0,116	— 0,498	0,289
70	0,118	— 0,518	0,285

Fig. 3. (Zu Tabelle II. *m*-Nitrophenol.)

Tabelle III.

o-Nitranilin.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Der Strom geht in der Kette vom Wasserstoff zum Quecksilber.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	0,096	— 0,520	0,302
2	0,113	— 0,503	0,285
7	0,122	— 0,494	0,276
12	0,128	— 0,488	0,270
25	0,139	— 0,477	0,259
30	0,141	— 0,475	0,257
35	0,141	— 0,475	0,257
60	0,142	— 0,473	0,256
70	0,141	— 0,475	0,257
75	0,141	— 0,475	0,268
85	0,142	— 0,473	0,267
95	0,140	— 0,475	0,266
105	0,142	— 0,473	0,258
115	0,142	— 0,473	0,256
140	0,147	— 0,469	0,251
200	0,149	— 0,467	0,249
245	0,171	0,445	0,228

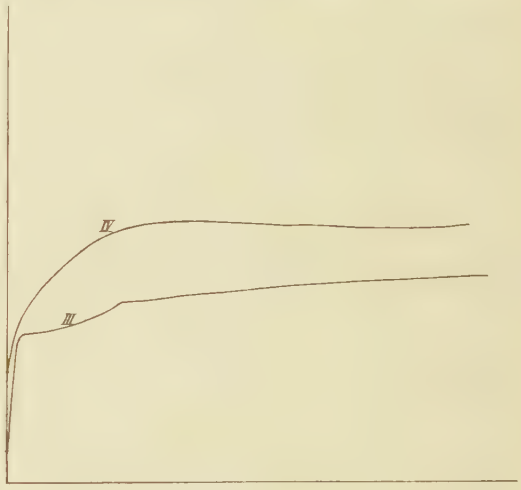


Fig. 4. (Zu Tabellen III u. IV. Orthonitranilin.)

Tabelle IV.

Orthonitranilin.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des positiven Stromes vom *H* zum *Hg*.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	0,081	— 0,535	0,315
1	0,094	— 0,522	0,302
3	0,112	— 0,418	0,284
10	0,112	— 0,488	0,284
15	0,115	— 0,488	0,281
20	0,116	— 0,488	0,280
25	0,118	— 0,488	0,278
30	0,121	— 9,488	0,275
40	0,121	— 0,488	0,275
45	4,123	— 0,488	0,275
50	0,123	— 0,487	0,273
55	0,123	— 0,487	0,273
60	0,124	— 0,587	0,273
65	0,125	— 0,487	0,271
70	0,124	— 0,487	0,272
75	0,126	— 0,487	0,270
95	0,126	— 0,487	0,270

t	E. K.	E. P.	D. W.
100	0,127	— 0,487	0,269
105	0,127	— 0,486	0,264
225	0,132	— 0,486	0,262
230	0,134	— 0,486	0,262
335	0,138	— 0,486	0,258
380	0,140	— 0,486	0,256

Tabelle V.

Azobenzol.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des Stromes $H \longrightarrow Hg$.

Beim Einführen der Azobenzol-Lösung bemerkt man ein rasches Sinken der E. K., die jedoch ebenso rasch wieder steigt, um bei einem Werte von etwa 0,32 Volt lange Zeit zu bleiben.

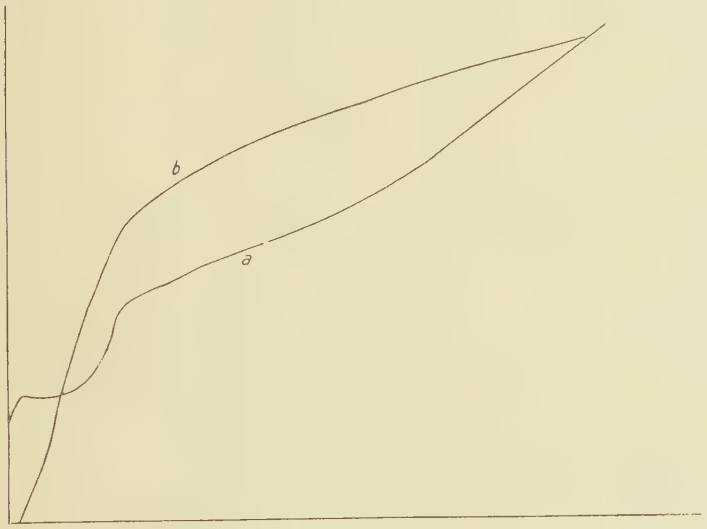


Fig. 5. (Zu Tabelle V. Azobenzol.)

t	E. K.	E. P.	D. W.
45	0,301	— 0,315	0,096
70	0,321	— 0,295	0,076
c. 0	0,321	— 0,295	0,076
30	0,323	— 0,293	0,074
60	0,323	— 0,294	0,075

Tabelle VI.

p-Nitroso-*m*-Oxyphenyl-*p*-Tolylamin.

(Diesen Körper verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. L. Veillon.)

(cf. Inauguraldissertation, Zürich 1901.)

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des Stromes vom Quecksilber zum Wasserstoff.

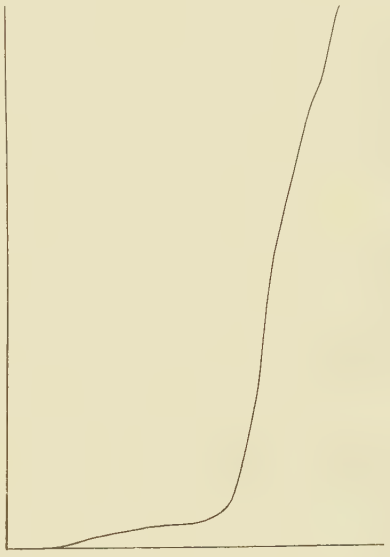


Fig. 6. (Zu Tabelle VI. *p*-Nitroso-*m*-Oxyphenyl-*p*-Tolylamin.)

	t	E. K.	E. P.	D. W.
a.	0	0,219	— 0,397	0,178
	2	0,224	— 0,392	0,173
	5	0,224	— 0,392	0,173
	10	0,229	— 0,387	0,168
	15	0,248	— 0,368	0,149
	20	0,253	— 0,363	0,144
	25	0,258	— 0,358	0,139
	30	0,261	— 0,355	0,136
	55	0,285	— 0,331	0,112
	75	0,318	— 0,298	0,079
b.	0	0,186	— 0,430	0,211
	5	0,212	— 0,404	0,185
	10	0,246	— 0,370	0,151
	15	0,270	— 0,340	0,120

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	(—) 0,090	— 0,706	0,486
2	(—) 0,090	— 0,706	0,486
5	(—) 0,092	— 0,708	0,488
10	(—) 0,085	— 0,701	0,481
15	(—) 0,068	— 0,684	0,464
20	(—) 0,037	— 0,653	0,433
25	+ 0,010	— 0,605	0,376
30	+ 0,063	— 0,552	0,332
35	+ 0,089	— 0,526	0,307
40	+ 0,178	— 0,439	0,219
42	+ 0,212	— 0,413	0,183
45	+ 0,238	— 0,377	0,187
48	+ 0,278	— 0,337	0,117
50	+ 0,304	— 0,311	0,091

Tabelle VII a.

p-Nitrosoanilin.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. — Zeichen vor der E. K. bedeutet Richtung des + Stromes $Hg \longrightarrow H$; + Zeichen $H \longrightarrow Hg$.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	(—) 0,125	— 0,741	0,528
5	(—) 0,127	— 0,743	0,530
15	(—) 0,123	— 0,739	0,526
20	(—) 0,118	— 0,734	0,521
23	(—) 0,117	— 0,733	0,520
35	(—) 0,112	— 0,728	0,515
40	(—) 0,107	— 0,723	0,510
45	(—) 0,109	— 0,725	0,512
50	(—) 0,106	— 0,722	0,509
55	(—) 0,103	— 0,719	0,506

Fig. 7. (Zu Tabellen VII a u. VII b. *p*-Nitrosoanilin.)

65	(—) 0,098	— 0,714	0,501
70	(—) 0,092	— 0,708	0,495
75	(—) 0,087	— 0,703	0,490
80	(—) 0,082	— 0,698	0,485
85	(—) 0,078	— 0,694	0,481
90	(—) 0,067	— 0,683	0,470
95	(—) 0,061	— 0,677	0,464
100	(—) 0,048	— 0,664	0,451
105	(—) 0,037	— 0,655	0,440
110	(—) 0,015	— 0,633	0,418
115	+ 0,055	— 0,561	0,347
120	+ 0,087	— 0,529	0,315
125	+ 0,123	— 0,495	0,279
130	+ 0,129	— 0,487	0,274
140	+ 0,207	— 0,409	0,195
280	+ 0,310	— 0,306	0,092
310	+ 0,396	— 0,220	0,007

Tabelle VII b.

p-Nitrosoanilin.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. Richtung des Stromes in der Kette $Hg \longrightarrow H$.

Beobachtet wurde, während der Elektrolyt durch Wasserstoff durchgerührt wurde, $H = 0{,}398$.

t	E. K.	E. P.	D. W.
0	(—) 0,133	— 0,748	0,530
5	(—) 0,136	— 0,751	0,533
15	(—) 0,135	— 0,750	0,532
30	(—) 0,131	— 0,747	0,529
35	(—) 0,127	— 0,743	0,525
45	(—) 0,123	— 0,741	0,521
50	(—) 0,120	— 0,788	0,510
65	(—) 0,097	— 0,713	0,495
75	(—) 0,080	— 0,696	0,478
85	(—) 0,037	— 0,652	0,434
95	+ 0,172	— 0,444	0,225
100	+ 0,259	— 0,357	0,139
102	+ 0,312	— 0,304	0,085
107	+ 0,360	— 0,256	0,037
112	+ 0,380	— 0,236	0,017
116	+ 0,384	— 0,232	0,013
120	+ 0,389	— 0,227	0,008

Tabelle VIII a.

p-Nitrosodiphenylamin.

Beobachtungen alle 30 Sekunden.

E. K.	E. P.	D. W.
— 0,125	— 0,741	0,522
— 0,081	— 0,697	0,478
+ 0,034	— 0,581	0,362
+ 0,101	— 0,515	0,295
+ 0,136	— 0,480	0,260
+ 0,165	— 0,450	0,231
+ 0,180	— 0,436	0,216
+ 0,195	— 0,421	0,202
+ 0,203	— 0,413	0,193
+ 0,197	— 0,419	0,199
+ 0,186	— 0,430	0,210
+ 0,195	— 0,421	0,202
+ 0,186	— 0,430	0,210
+ 0,197	— 0,419	0,19

Tabelle VIII b.

p-Nitrosodiphenylamin.

E. K.	E. P.	D. W.
(—) 0,128	— 0,744	0,525
(—) 0,122	— 0,738	0,519
(—) 0,069	— 0,687	0,466

E. K.	E. P.	D. W.
+ 0,058	— 0,558	0,338
+ 0,107	— 0,509	0,289
+ 0,136	— 0,480	0,260
+ 0,160	— 0,450	0,237
+ 0,174	— 0,442	0,222
+ 0,174	— 0,442	0,222
+ 0,189	— 0,427	0,227
+ 0,226	— 0,390	0,170
+ 0,221	— 0,395	0,175
+ 0,226	— 0,390	0,170
+ 0,221	— 0,375	0,175
+ 0,238	— 0,378	0,158
+ 0,232	— 0,384	0,164

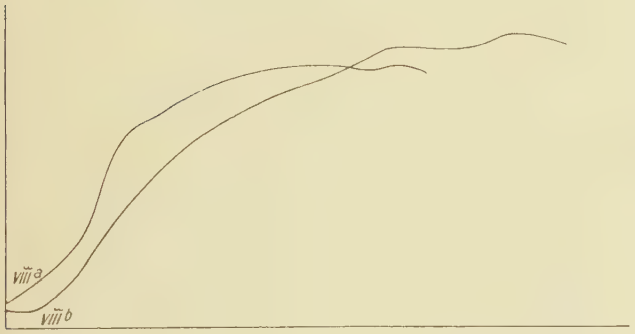


Fig. 9. (Zu Tabellen VIII a u. VIII b. *p*-Nitrosodiphenylamin.)

An die vorstehenden Tabellen, welche die Aenderungen des E. K. und des daraus berechneten Depolarisationswertes mit der Zeit vor Augen führen, seien einige Worte angeknüpft.

Die Vorgänge, welche durch sie veranschaulicht werden, noch mehr jedoch durch Kurvenbilder in die Erscheinung treten, sind verschiedener Art. Einmal kann an den wenigen Kurven von Nitrokörpern gezeigt werden, dass die E. K. sich anfangs rasch ändert, dann eine Zeit lang fast konstant bleibt, um alsdann wieder rascher dem Wasserstoffpotential zuzustreben. Dieses rasche Ansteigen ist, wie ich anfangs schon vermutete und sich später erst bestimmt herausgestellt hat, auf starke Konzentrationsänderungen zurückzuführen, indem die geringe Löslichkeit des Depolarisators eine Wiederausscheidung des nur in Emulsion befindlichen Ueberschusses des Nitrokörpers im Gefolge hat.

Tabelle V veranschaulicht uns beim Azobenzol, in welchem Grade das Potential durch die Konzentration beeinflusst werden kann. Die Aenderung der E. K. beträgt hier innerhalb 54 Minuten 0,12 Volt.

Kurve a und b demonstrieren uns die Verhältnisse, welche statthaben, wenn eine gesättigte alkoholische Lösung von Azobenzol — eine molekulare Lösung lässt sich nicht herstellen — in den Elektrolyten n/1 Schwefelsäure gegeben wird, wenn die Vorgänge vor sich gehen, wie ich sie im theoretischen Teile beschrieben habe (cf. S. 5). In diesen bemerken wir, wie das Potential gleich nach der Zugabe der Lösung des Depolarisators sich infolge der raschen Konzentrationsänderung (Ausscheidung) ändert. Hat sich einmal der Ueberschuss des Depolarisators ausgeschieden, so stellt sich für lange Zeit das Potential ein, welches dieser Konzentration entspricht. Dass dieses Potential thatsächlich durch diese Konzentration bedingt ist, suchte ich dadurch zu beweisen, dass ich einen Elektrolyten, der vorher mit Azobenzol gesättigt war, der Depolarisatiosmessung unterwarf, es zeigte sich, dass sich sofort ein Potential ausbildete, das lange Zeit konstant blieb. Tabelle c veranschaulicht das eben Gesagte.

Bei Nitrosokörpern, die sich durch grössere Löslichkeit in wässeriger Schwefelsäure auszeichnen, finden wir diese beschriebene Erscheinung nicht. Auch hier giebt uns das Kurvenbild bessern Aufschluss über den Verlauf der Reduktionen als eine Beschreibung nach den Zahlen.

Als eine besonders charakteristische Kurve ist diejenige des *p*-Nitrosodiphenylamin anzusehen, die in ihrem Habitus grosse Aehnlichkeit zeigt mit derjenigen, die ich aus der Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration des Depolarisators konstruieren konnte. Ist es uns für die vorliegende Kurve nicht möglich, die Konzentrationen anzugeben, welchen die E. K. jeweilen in dem bestimmten Zeitmoment entspricht, da die E. K. lediglich durch die Konzentration des Depolarisators in der Elektrode bestimmt ist, so vermittelt sie uns doch die Möglichkeit einer Vorstellung der in der Elektrode sich abspielenden Vorgänge. Es muss aber stets wieder hervorgehoben werden, dass ich übereinstimmende Kurven nicht erhalten konnte. Die Gründe hierfür sind wohl folgende: die Möglichkeit einer ganz gleichen Behandlung der Elektroden bei Reinigung und frischer Platinierung bringt Ungleichheiten der Platinmohrschicht hervor, wodurch auch die Unmöglichkeit die Kapazität der Elektrode für den

Depolarisator konstant zu erhalten, erklärt wird. Einer bald grösseren, bald geringeren vorhandenen Menge an Depolarisator in der Elektrode entspricht ein bald grösserer, bald geringerer Zeitaufwand für seinen Verbrauch; die E. K. jedoch richtet sich nach der jeweilen vorhandenen Konzentration des Depolarisators in der Elektrode, so dass eine grosse Konzentration eine flachere, eine geringere Konzentration eine rascher ansteigende Kurve bedingt.

Mein Bestreben ging nun darauf aus, Bedingungen ausfindig zu machen, die ermöglichten die ganze in das Depolarisationsgefäss eingeführte Menge des Depolarisators an der *H*-Elektrode zur Wirkung zu bringen, da sich bisher ein grosser Teil durch Ausscheidung der Bethätigung an der Elektrode entzog. Dies hoffte ich dadurch zu erreichen, dass die ganze Menge Nitrokörper in Lösung gebracht wurde durch eine genügende Menge Lösungsmittel. Ich wählte daher zu diesen Versuchen eine Kalilauge, welche 50 % Alkohol enthielt, die eine völlige Lösung hervorbrachte, jedoch, wie ich im theoretischem Teile schon hervorhob, auf die Elektrode einen so schädlichen Einfluss ausübte, dass nicht einmal jene tiefe E. K. erreicht wurde, auf welche nur ein ganz geringer Bruchteil von der jetzt in Lösung gegangenen Menge des Depolarisators die Wasserstoffkette herabzudrücken vermochte. Die Zusammenstellung der untersuchten vier Körper illustriert das Gesagte.

Tabelle IX.

Untersuchungen in n/1 Kalilauge, die 50 % Alkohol C_2H_5OH enthält.

$t = 35°$ C.	E. K.	E. P.	D. W.
1. Nitrobenzol	0,76	0,15	0,37
2. *p*-Nitranilin	0,82	0,20	0,31
3. Methylphenylnitrosamin	keine Depolarisation		
4. *p*-Nitrosodimethylanilin.	0,73	0,11	0,26
5. Azobenzol	0,86	0,24	0,26

Nitrobenzol besitzt einen um 0,03 Volt zu kleinen, *p*-Nitranilin einen um 0,07, *p*-Nitrosodimethylanilin einen um fast 0,3 Volt zu geringen Depolarisationswert und Methylphenylnitrosamin depolarisiert überhaupt nicht.

Nur der Depolarisationswert des Azobenzols scheint günstiger durch den Elektrolyten erwähnter Zusammensetzung beeinflusst zu werden.

Endlich unternahm ich es durch systematische Messungen des Depolarisationswertes, ausgehend von verschiedenen Verdünnungen, die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration zu studieren.

Ich habe aus der Hauptgruppe der Nitrokörper einige Repräsentanten der Untergruppen (Phenolen, Anilinen, Toluolen), einige aus der Gruppe der *p*-Nitrosokörper und der Nitrosamine ausgewählt, um an diesen in mindestens vier verschiedenen Verdünnungen die Gesetzmässigkeit zu demonstrieren. Pikrinsäure habe ich in zwölf Verdünnungen untersucht und die Beziehungen zwischen Konzentration und Potential durch eine Kurve dargelegt.

Prüfung der Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Konzentration des Depolarisators.

Die erste Kolonne der folgenden Tabelle enthält die Bezeichnung der Konzentration der in Anwendung gekommenen alkoholischen Lösung des Depolarisators, der Elektrolyt ist bei allen Versuchen n/1 Schwefelsäure, von der das Depolarisationsgefäss 10 ccm enthält. Von der Lösung erwähnter Konzentration wurde 1 ccm in das Gefäss gegeben; es ist daher zu beachten, dass die Verdünnung eine zehnfache wird.

Die hier aufgefundenen Werte sind, wie alle überhaupt folgenden Mittelwerte, aus zwei bis drei übereinstimmenden Versuchswerten.

Tabelle X.

1. Nitrosobenzol 107 g pro Liter = n/1.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/10000	0	0	0
2. n/1000	0,391	— 0,225	0,02
3. n/100	0,335	— 0,281	0,081
4. n/20	0,079	— 0,537	0,337
5. n/10	(—) 0,091	— 0,707	0,507
6. n/1	(—) 0,218	— 0,834	0,634

2. Nitrosophenol 123 g pro Liter = n/1.

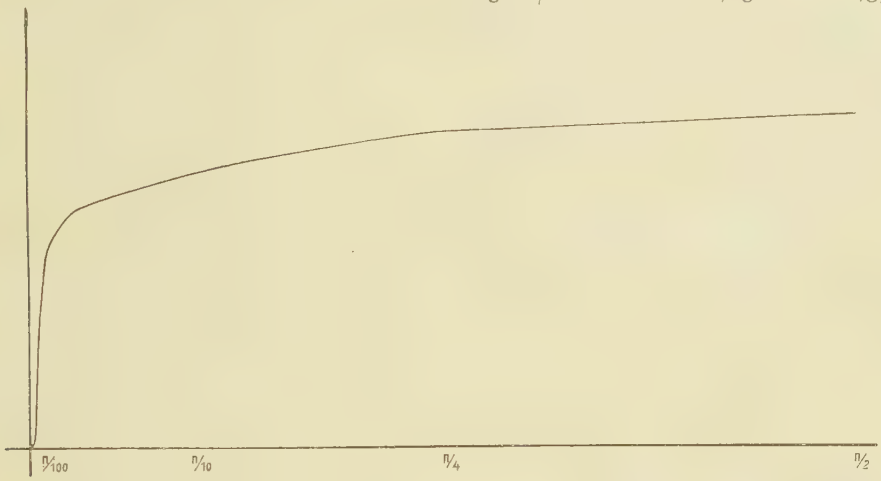
	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/10000	0	0	0
2. n/1000	0,405	— 0,211	0,011
3. n/100	0,350	— 0,266	0,066
4. n/20	0,034	— 0,582	0,381
5. n/10	(—) 0,140	— 0,756	0,557
6. n/1	(—) 0,171	— 0,786	0,586

3. α-Nitroso-β-Naphtol 173 g pro Liter.

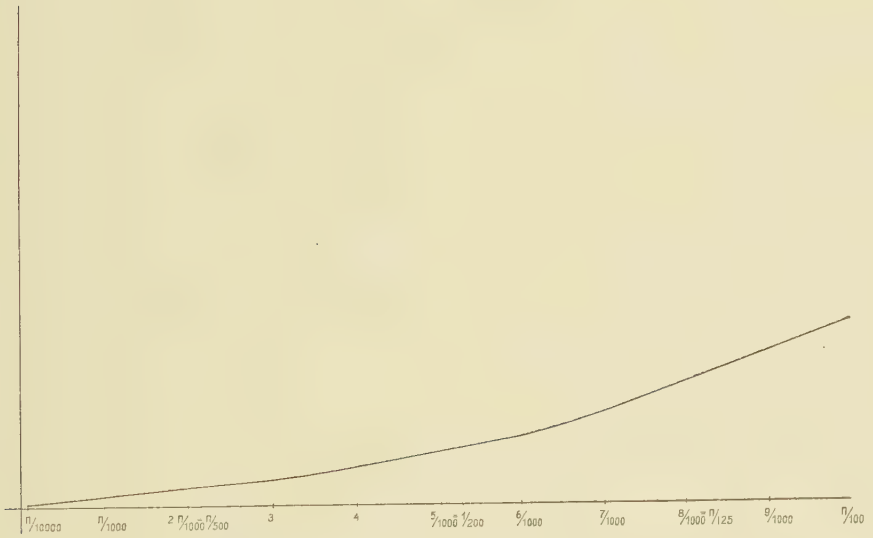
	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/1000	0	0	0
2. n/100	0,381	0,235	0,035
3. n/10	(—) 0,117	0,733	0,533
4. n/2	(—) 0,114	0,730	0,530

5. Methylphenylnitrosamin 137 g pro Liter = n/1.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/10000	0	0	0
2. n/1000	0,401	— 0,216	0,015
3. n/100	0,352	— 0,263	0,063
4. n/10	0,259	— 0,356	0,156
5. n/1	0,258	— 0,358	0,158



Kurve a. (Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration des Depolarisators.)
Fig. 10.



Kurve b. (500fache Vergrösserung des Stückes der Kurve a vom Anfangspunkt des Axensystems bis zum Punkt n/100.)
Fig. 11.

4. *p*-Nitrosodiphenylamin 198 g pro Liter = n/1.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/1000	0	0	0
2. n/1000	0,403	— 0,213	0,013
3. n/100	0,366	— 0,250	0,050
4. n/20	(—) 0,091	— 0,706	0,507
5. n/10	(—) 0,125	— 0,541	0,541
6. n/2	(—) 0,125	— 0,744	0,544
7. n/1	nicht bestimmbar, da eine normale Lösung bei 35° unmöglich ist.		

6. Nitrobenzol 113 g pro 1 Liter = n/1.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/10000	0	0	0
2. o/1000	0,401	— 0,200	0,015
3. n/100	0,339	— 0,277	0,077
4. n/10	0,125	— 0,481	0,281
5. n/1	0,119	— 0,497	0,297

7. *o*-Nitrophenol 139 g pro Liter = n/1.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/1000	0	0	0
2. n/100	0,386	— 0,230	0,031
3. n/20	0,169	— 0,477	0,947
4. n/10	0,079	— 0,517	0,318
5. n/1	0,079	— 0,537	0,338

8. *m*-Nitranilin 138 g pro Liter = n/1

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/10000	0	0	0
2. n/1000	0,399	— 0,217	0,012
3. n/100	0,361	— 0,255	0,055
4. n/10	0,152	— 0,464	0,264
5. n/1	0,130	— 0,486	0,286

9. *p*-Nitranilin 138 g pro Liter = n/1.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/1000	0	0	0
2. n/100	0,383	— 0,233	0,0326
3. n/10	0,188	— 0,438	0,228
4. n/1	0,141	— 0,475	0,275

10. *m*-Nitrotoluol 137 g pro Liter = n/1.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/1000	0	0	0
2. n/100	0,376	— 0,240	0,040
3. n/10	0,176	— 0,440	0,240
4. n/1	0,186	— 0,423	0,230

11. 1.2.4.-Dinitrophenol 184 g pro Liter = n/1.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/10000	0	0	0
2. n/1000	0,410	— 0,206	0,015
3. n/100	0,269	— 0,347	0,079
4. n/10	0,058	— 0,558	0,367
5. n/1	0,006	— 0,662	0,432

12. Trinitrophenol.

	E. K.	E. P.	D. W.
1. n/10000	0	0	0
2. n/1000	0,413	— 0,203	0,003
3. n/500	0,389	— 0,226	0,026
4. n/200	0,348	— 0,273	0,073
5. n/150	0,335	— 0,281	0,098
6. n/125	0,246	— 0,370	0,169
7. n/100	0,170	— 0,445	0,245
8. n/50	0,118	— 0,497	0,298
9. n/40	0,100	— 0,516	0,316
10. n/4	(—) 0,0047	— 0,621	0,419
11. n/2	(—) 0,0188	— 0,634	0,435
12. n/1	nicht bestimmbar, weil Lösung in dieser Konzentration nicht darstellbar.		

Im folgenden gebe ich die Zusammenstellung der Resultate, wie ich sie für die untersuchten 53 Körper bestimmt habe, indem ich mich darauf beschränke, aus der direkt bestimmten tiefsten elektromotorischen Kraft das durch den Depolarisator erniedrigte Wasserstoff-Einzelpotential und den Depolarisationswert, der sich aus der Differenz der elektromotorischen Kräfte vor und nach Zusatz des Depolarisators resultiert, wiederzugeben.

Ich möchte an dieser Stelle bemerken, dass ich das Azobenzol nur zum Zweck der Orientierung über seinen Depolarisationswert zur Messung herangezogen habe, dass es mir infolge der ganz abnormen Löslichkeitsverhältnisse der Azokörper im allgemeinen unmöglich war, für dieselben Werte zu erhalten, welche einen Schluss auf den annähernden Gruppen-Depolarisationswert gestattet hätten. Die Löslichkeit der Azokörper in n/1 H_2SO_4 ist eine ungeheuer kleine.

Die Konzentration des Elektrolyten ist durch die Bezeichnung n/1 = normal näher bestimmt. Die Konzentration der Lösung des Depolarisators in absolutem Alkohol war eine molekulare. Von dieser wurde 1 ccm zum Elektrolyten gegeben, von dem das Depolarisationsgefäss 10 ccm enthielt.

Man sieht hieraus, dass die Verdünnung hierdurch eine zehnmal grössere wird. Die Zahlen hinter der Bezeichnung des Depolarisators bedeuten das Molekulargewicht. Die Richtung des positiven Stromes im Elemente gebe ich jeweilen nach der Regel von Lorenz (Elektrochemisches Praktikum, Seite 168)[1]), indem derjenige Pol, welcher Anode ist, nach der Formel:

$$E = \pi_A - \pi_K$$

zuerst geschrieben wird. Also:

1. $Pt H_2$, Depolarisator: H_2SO_4 n/1 KCl n/10 $HgCl\,Hg$ $H \longrightarrow Hg$ oder:

2. $Hg\,HgCl\,KCl$ n/10 H_2SO_4 n/1, Depolarisator: $H_2\,Pt$ $Hg \longrightarrow H$.

1. Salpetersäure 63.

E. K.: sehr schwankend; Versuche: statt n/1 HNO_3, eine molekulare Kaliumnitrat-Lösung

1) Im Texte des Praktikums steht an der angegebenen Stelle durch einen Druckfehler $\pi_A + \pi_K$.

in den schwefelsauren Elektrolyten zu geben, um in dieser den Umsatz:

$$KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$$

sich vollziehen zu lassen, führten zu keinem besseren Ende.

$Hg \longrightarrow H$

E. K. = (—) 0,04 E. P. = — 0,65 D. W. = 0,40.

2. Nitrobenzol 123.

$H \longrightarrow Hg$

Elektrolyt: n/1 H_2SO_4, Molekulargewicht: 127 g pro 1 Liter.

E. K. = 0,11 E. P. = — 0,50 D. W. = 0,29.

Elektrolyt: KOH 35°. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,70 E. P. = 0,08 D. W. = 0,40.

3. *o*-Nitrophenol 139.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,07 E. P. = — 0,54 D. W. = 0,34.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,77 E. P. = 0,16 D. W. = 0,32.

4. *m*-Nitrophenol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,06 E. P. = 0,55 D. W. = 0,34.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,75 E. P. = 0,13 D. W. = 0,34.

5. *p*-Nitrophenol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,11 E. P. = — 0,50 D. W. = 0,29.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,8 E. P. = 0,20 D. W. = 0,29.

6. *o*-Nitranilin 138.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,9 E. P. = — 0,525 D. W. = 0,31.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,686 E. P. = 0,07 D. W. = 0,41.

7. *m*-Nitranilin.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,111 E. P. = — 0,50 D. W. = 0,29.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,70 E. P. = 0,08 D. W. = 0,40.

8. *p*-Nitranilin.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,13 E. P. = — 0,48 D. W. = 0,27.

n/1 H_2SO_4. 0° C.

E. K. = 0,13 E. P. = — 0,49 D. W. = 0,27.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,72 E. P. = 0,10 D. W. = 0,37.

9. *o*-Nitrotoluol 137.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,08 E. P. = — 0,53 D. W. = 0,32.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,75 E. P. = 0,13 D. W. = 0,36.

10. *m*-Nitrotoluol.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,07 E. P. = — 0,54 D. W. = 0,23.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,74 E. P. = 0,12 D. W. = 0,37.

11. *p*-Nitrotoluol.

n/1 H_2SO_4. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,14 E. P. = — 0,47 D. W. = 0,26.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,77 E. P. = 0,15 D. W. = 0,336.

12. *o*-Nitranisol 153.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,07 E. P. = — 0,54 D. W. = 0,33.

13. *p*-Nitrophenetol 167.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,17 E. P. = — 0,45 D. W. = 0,22

14. *o*-Nitrobenzaldehyd 151.

n/1 H_4SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,07 E. P. = — 0,55 D. W. = 0,33.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,56 E. P. = 0,05 D. W. = 0,55.

15. *m*-Nitrobenzaldehyd.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,09 E. P. = — 0,52 D. W. = 0,31.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,59 E. P. = 0,07 D. W. = 0,42.

16. *p*-Nitrobenzaldehyd.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,07 E. P. = — 0,54 D. W. = 0,32.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,606 E. P. = 0,01 D. W. = 0,50.

17. *o*-Nitrobenzoësäure 167.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,08 E. P. = — 0,53 D. W. = 0,30.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,72 E. P. = 0,11 D. W. = 0,35.

18. *m*-Nitrobenzoësäure.

n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,09 E. P. = — 0,52 D. W. = 0,31.

n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.

E. K. = 0,75 E. P. = 0,13 D. W. = 0,33.

19. *p*-Nitrobenzoësäure.

n/1 H_2SO_4. 35° C.
E.K. = 0,10 E.P. = — 0,52 D.W. = 0,302.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,70 E.P. = 0,09 D.W. = 0,39.

20. *p*-Nitrophenylhydrazin 153.

Wurde dargestellt nach Vorschrift von Hantzsch[1]).
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,16 E.P. = — 0,45 D.W. = 0,23.

21. 1.2.4.-Dinitrophenol 174.

n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = 0,02 E.P. = — 0,63 D.W. = 0,41.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,53 E.P. = 0,08 D.W. = 0,52.

22. 1.3.-Dinitrobenzol 168.

n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,01 E.P. = — 0,60 D.W. = 0,39.

23. 1.2.4.-Dinitrotoluol 184.

n/1 H_2SO_4, 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = 0,07 E.P. = 0,55 D.W. = 0,32.

24. 1.3.5.-Trinitro-4-phenol 229.

n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = 0,01 E.P. = — 0,63 D.W. = 0,42.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,69 E.P. = 0,07 D.W. = 0,36.

25. Salpetrige Säure 47.

Zur Darstellung einer molekularen Lösung von *NOOH* musste ich von einer molekularen Natriumnitrit-Lösung ausgehen, die ich in das Depolarisationsgefäss gab.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = (—) 0,49 E.P. = — 1,10 D.W. = 0,89.

26. Nitrosobenzol 107.

n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = 0,24 E.P. = — 0,26 D.W. = 0,64.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,66 E.P. = 0,07 D.W. = 0,39.

27. *p*-Nitrosophenol 123

stellte ich dar nach den Angaben von Bridge[2])
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = 0,18 E.P. = — 0,79 D.W. = 0,58.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,52 E.P. = — 0,09 D.W. = 0,49.

1) Hantz und Borschghaus, B. B. **30**, 92.
2) Liebig, A. **277**, 85.

28. Phenylhydroxylamin 109

wurde dargestellt nach den Angaben Bambergers.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = (—) 0,15 E.P. = — 0,76 D.W. = 0,55.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,68 E.P. = 0,07 D.W. = 0,40
wegen Azoxybenzol-Bildung durch die *KOH*-Einwirkung Depolarisation unvollständig.

29. *p*-Nitrosoanilin 122.

Dargestellt nach den Vorschriften von O. Fischer und Ed. Hepp[1]).
n/1 H_2SO_4. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = (—) 0,13 E.P. = — 0,75 D.W. = 0,53.
n/1 *KOH*. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. = 0,61 E.P. = 0,005 D.W. = 0,42.

30. *p*-Nitroso-monomethylanilin 136

stellte ich dar nach den Angaben von O. Fischer und Ed. Hepp[2]).
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = (—) 0,13 E.P. = — 0,74 D.W. = 0,53.

31. *p*-Nitrosodimethylanilin 150

durch Nitrosieren von Dimethylanilinchlorhydrat. Ausscheiden der freien Base durch *NaOH* und Ausäthern, Versuche mit der alkoholischen molekularen Lösung der freien Base:
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = (—) 0,06 E.P. = — 0,67 D.W. = 0,46.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E.K. — 0,60 E.P. 0,02 D.W. = 0,51.
Versuche mit der wässerigen molekularen Lösung des Chlorhydrates 185:
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = (—) 0,04 E.P. = — 0,57 D.W. = 0,54.

32. *p*-Nitrosodiäthylanilin 178

nach der gleichen Methode, nach welcher voriges Präparat hergestellt wurde.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = (—) 0,11 E.P. = — 0,72 D.W. = 0,50.

33. *p*-Nitrosodiphenylamin 198

wurde dargestellt aus dem Diphenylnitrosamin nach O. Fischer und Ed. Hepp hergestellten. Umkrystallisiert aus Benzol[3]).
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E.K. = (—) 0,12 E.P. = — 0,74 D.W. = 0,52.

1) Fischer und Hepp, B. B. **20**, 2475.
2) Ibid. **19**, 2991.
3) A. **190**, 174; B. B. **19**, 2994.

34. α-Nitroso-β-Naphtol 173,
dargestellt nach den Angaben von Henriques und Ilinsky[1]). Umkrystallisiert aus Alkohol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E. K. = (—) 0,11 E. P. = — 0,73 D. W. = 0,51.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,648 E. P. = 0,032 D. W. = 0,456

35. α-Nitroso-α-Naphtol 173,
dargestellt nach Henriques und Ilinsky[2]).
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,33 E. P. = — 0,28 D. W. = 0,08.
Depolarisation unvollständig, da α-Nitroso-α-Naphtol in n/1 H_2SO_4 unlöslich ist.

36. β-Nitroso-α-Naphtol 173.
Darstellung und Trennung des β-Nitroso-α-Naphtols von α-Nitroso-α-Naphtol.
n/1 H_2SO_4. *Hg* ⟶ *H*.
E. K. = 0,01 E. P. = — 0,62 D. W. = 0,41.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,555 E. P. = — 0,06 D. W. = 0,52.

37. *p*-Nitroso-*m*-Oxyphenyl-*p*-Tolylamin 229.
Darstellung nach L. Veillon. Dissertation, Zürich 1901.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *Hg* ⟶ *H*.
E. K. = 0,07 E. P. = — 0,686 D. W. = 0,47.

38. Azobenzol 182.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,18 E. P. = — 0,430 D. W. = 0,21.
n/1 *KOH*. 35° C. 50% H_2O. 50% C_2H_5OH *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,86. E. P. = 0,244 D. W. = 0,26.

39. Diazoamidobenzol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. ⟷
E. K. = 0 E. P. = 0 D. W. = 0.

40. Amidoazobenzol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,37 E. P. = — 0,59 D. W. = 0,02.

41. Oxyazobenzol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,11 E. P. = 0,50 D. W. — 0,28.

42. *p*-Azotoluol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,38 E. P. = — 0,60 D. W. = 0,01.

43. Amidoazotoluol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,35 E. P. = 0,20 D. W. = 0,05.

44. Azoxybenzol.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,28 E. P. = — 0,33 D. W. = 0,12.

45. Methylphenylnitrosamin 135[1]).
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,25 E. P. = — 0,36 D. W. = 0,16.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,92 E. P. = 0,30 D. W. = 0,17.

46. *p*-Nitromethylphenylnitrosamin 180.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,159 E. P. = — 0,46 D. W. = 0,24
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,90 E. P. = 0,28 D. W. = 0,20.
steigt allmählich auf:
E. K. = 0,84 E. P. = 0,22 D. W. = 0,26.

47. Aethylphenylnitrosamin 150[1]).
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,32 E. P. = — 0,29 D. W. = 0,08.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,95 E. P. = 0,33 D. W. = 0,08.

48. Diphenylnitrosamin 198[2]).
Der geringe Depolarisationswert ist auf die grosse Schwerlöslichkeit des Diphenylnitrosamins zurückzuführen.
n/1 H_2SO_4. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 0,35 E. P. = — 0,26 D. W. = 0,05.
n/1 *KOH*. 35° C. *H* ⟶ *Hg*.
E. K. = 1,05 E. P. = 0,43 D. W. = 0,02.

Ich musste es mir leider versagen, ein grösseres Material, namentlich an Nitrokörpern, zu untersuchen, da sich beim Manipulieren, selbst mit der Lösung von Nitrokörpern — ich nenne besonders das *o*- und *m*-Nitrotoluol — heftige Vergiftungserscheinungen einstellten. So unterliess ich es u. a. auch Dinitrotoluol, Dinitrobenzol in alkalischer Lösung zu untersuchen.

Ich stelle nun nochmals die Werte nach den gefundenen Depolarisationen zusammen.

Mono-Nitrokörper:

	n/1 H_2SO_4	n/1 *KOH*	bei 35°C. gemessen
1. Salpetersäure	0,40	—	
2. Nitrobenzol	0,29	0,40	
3. *o*-Nitrophenol	0,34	0,32	

1) B. B. **18**, 705.
2) B. B. **18**, 706.

1) B. B. **19**, 2991.
2) Ann. **190**, 174.

	n/1 H_2SO_4	n/1 KOH	bei 35° C. gemessen
4. *m*-Nitrophenol .	0,335	0,34	
5. *p*-Nitrophenol .	0,29	0,29	
6. *o*-Nitranilin . .	0,31	0,41	
7. *m*-Nitranilin . .	0,29	0,397	
8. *p*-Nitranilin . .	0,27	0,37	
9. *o*-Nitrotoluol . .	0,32	0,36	
10. *m*-Nitrotoluol . .	0,23	0,37	
11. *p*-Nitrotoluol . .	0,26	0,336	
12. *o*-Nitranisol . .	0,33	—	
13. *p*-Nitrophenetol .	0,22	—	
14. *o*-Nitrobenzaldehyd . . .	0,33	0,55	
15. *m*-Nitrobenzaldehyd . . .	0,31	0,42	
16. *p*-Nitrobenzaldehyd . . .	0,32	0,50	
17. *o*-Nitrobenzoësäure . . .	0,30	0,35	
18. *m*-Nitrobenzoësäure . . .	0,31	0,33	
19. *p*-Nitrobenzoësäure . . .	0,30	0,39	
20. *p*-Nitrophenylhydrazin . .	0,23	—	
Di- und Trinitrokörper:			
21. 1.2.4.Dinitrophenol . . .	0,41	0,52	
22. 1.3.Dinitrobenzol	0,39	—	
23. 1.2.4.Dinitrotoluol	0,32	—	
24. 1.3.5.Trinitro-4-phenol . . .	0,42	0,36	
Nitrosokörper:			
25. Salpetrige Säure	0,89		
26. Nitrosobenzol .	0,64	0,39	
27. *p*-Nitrosophenol .	0,58	0,49	
[28. Phenylhydroxylamin . . .	0,55	0,40]	
29. *p*-Nitrosoanilin .	0,53	0,42	
30. *p*-Nitrosomonomethylanilin .	0,53	—	
31. *p*-Nitrosodimethylanilin (freie Base) . . .	0,46	0,51	
32. *p*-Nitrosochlorhydrat . . .	0,54	—	
33. *p*-Nitrosodiäthylanilin .	0,50	—	
34. *p*-Nitrosodiphenylamin	0,52	—	
35. α-Nitroso-β-Naphtol . .	0,51	0,456	
36. α-Nitroso-α-Naphtol . .	0,08 (?)	—	
37. β-Nitroso-α-Naphtol . .	0,41	0,52	
38. *p*-Nitroso-*m*-oxyphenyl-*p*-Tolylamin . .	0,47	—	
Azokörper:			
39. Azobenzol . . .	0,21	0,26	
[40. Diazoamidobenzol	—	—]	?
41. Amidoazobenzol .	0,02	—	?
42. Oxyazobenzol .	0,18	—	?
43. *p*-Azotoluol . .	0,01	—	?
44. Amidoazotoluol .	0,05	—	?
45. Azoxybenzol . .	0,12	—	?
Nitrosamine:			
46. Methylphenylnitrosamin .	0,16	0,17	0,09 bei 0° gemessen
47. *p*-Nitromethylphenylnitrosamin . . .	0,24	0,26	
48. Aethylphenylnitrosamin .	0,08	0,13	
49. Diphenylnitrosamin . .	0,05 (?)	0,02 (?)	

Diskussion der Resultate.

Werfen wir einen Blick auf die Reihe von Depolarisationswerten, wie wir sie für die einzelnen Gruppen von chemischen Individuen bestimmt haben, so fällt uns, wenn wir zunächst die Untersuchungen in saurer Lösung berücksichtigen, auf, dass die vorhandenen Stoffe in Gruppen ähnlicher Depolarisationswerte zerfallen, welche mit den chemischen Gruppen, denen sie angehören, übereinstimmen. Die verschiedenen Depolarisationswerte bewegen sich in folgenden Intervallen:

Nitrosogruppe 0,64 bis 0,41,
Nitrogruppe . 0,33 „ 0,22,
Nitrosamine . 0,16 „ 0,05.

Gleichzeitig ergiebt aber auch diese Zusammenstellung, dass diejenigen Gruppen, die genetisch in nahen Beziehungen zu einander

stehen, Depolarisationswerte aufweisen, die in ihren absoluten Werten voneinander weit entfernt abliegen, z. B. Nitro- und Nitrosokörper.

Weiter müssen dagegen die Grenzen gezogen werden, welche die Depolarisationswerte von Nitro- und Nitrosokörpern umfassen sollen, welche in alkalischer Lösung untersucht wurden.

In dieser zeigen Nitrokörper Werte, die innerhalb 0,29 und 0,55 liegen. Stellen wir nun diesen in alkalischer Lösung gefundenen diejenigen in saurer Lösung bestimmten einzeln gegenüber, so sehen wir, dass die ersteren durchweg höhere Werte aufweisen, als die letzteren.

Nitrosokörper zeigen Werte, die sich innerhalb 0,39 und 0,52 Volt bewegen. Man ersieht hieraus, dass die tiefsten Reduktionspotentiale der Nitrosokörper sich längst innerhalb des Grenzgebietes bewegen, in welchem die höchsten Reduktionspotentiale der Nitrokörper liegen. Diese Thatsache giebt Veranlassung zu der Annahme, dass die Depolarisation der Nitrosokörper in alkalischer Lösung unter Umständen eine unvollständige sein könne, dass eine Ursache vorhanden sein müsse, die diese Körper während der Messung chemisch verändere, bevor sich das Potential zwischen Depolarisator und Wasserstoffelektrode ausbilden konnte. Und es erscheint diese Annahme um so richtiger, als die grosse Reaktionsfähigkeit von Nitrosokörpern in Alkalilauge — namentlich alkoholhaltiger — hinlänglich bekannt ist. (Reduktion von *p*-Nitrosodimethylanilin zu Tetramethyldiparadiamidoazoxybenzol mittels alkoholischer Kalilauge: Reduktion des Nitrosokörpers zum Hydroxylaminderivat und Kondensation beider zum Azoxyprodukt.) Man beobachtet denn auch sofort nach Zugabe des Depolarisators in den alkalischen Elektrolyten eine allmähliche Verfärbung, einen Uebergang der rein grünen Farbe in die rein rote der Azo- und Azoxykörper. Dass das Platinmohr beschleunigend auf diese Reaktion einwirkt, erscheint ausser jedem Zweifel. Alle in alkalischer Lösung untersuchten Nitrosokörper wie auch das Phenylhydroxylamin zeigen Depolarisationswerte, die sämtlich niedriger sind, als die in saurer Lösung bestimmten. Besonders in die Augen fallend ist der relativ sehr kleine Depolarisationswert für das Nitrosobenzol, der um zwei Decivolt geringer ist. Aus diesem Grunde habe ich darauf verzichtet, noch andere Nitrosokörper auf ihre Depolarisationsenergie in alkalischer Lösung zu untersuchen. Es soll daher im folgenden die Diskussion, sofern sie sich auf Nitrosokörper erstreckt, nur die Werte berühren, welche in saurer Lösung gefunden wurden.

Betrachten wir nun die Depolarisationswerte, indem wir die chemische Natur des Körpers ins Auge fassen, so lassen sich meine Erfahrungen folgendermaassen zusammenfassen.

Bei Nitrokörpern: Nitrobenzol als einfach nitrierter Kohlenwasserstoff besitzt gegenüber derart substituierten Nitrokörpern, deren Substituent auf die *H*-Elektrode keinen depolarisierenden Einfluss hat (NH_2, $N(CH_3)_2$, OH, OCH_3, OC_2H_5), keinen ausgezeichneten Depolarisationswert.

Enthält Benzol oder Phenol zwei oder drei Nitrogruppen, so erhöhen diese den Depolarisationswert um einen bestimmten Betrag (0,2 bis 0,1 Volt).

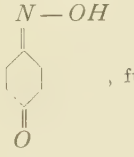
Nitrosokörper: In diesen macht sich eine starke Beeinflussung des Depolarisationswertes durch eingeführte Substituenten geltend.

Nitrosobenzol besitzt einen die übrigen Nitrosokörper um ein Bedeutendes übertreffenden Depolarisationswert (0,64 Volt).

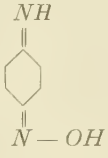
Ihm folgen *p*-Nitrosophenol und *p*-Nitrosoanilin[1]). In dritter Linie die in der Seitenkette alkylierten Derivate des Nitrosoanilins.

Werfen wir nun einen Blick auf die Isomeren in der Nitrogruppe, so sehen wir, dass bei den Bisubstitutionsprodukten des Benzols — Nitrophenole, Nitraniline, Nitrotoluole, Nitroaldehyde — in saurer Lösung die Orthoverbindungen den höchsten Depolarisationswert besitzen. Die Nitrobenzoësäuren zeigen in ihren Werten beinahe Uebereinstimmung.

1) Wenngleich gewisse chemische Eigenschaften des Nitrosophenols und des Nitrosoanilins auch für eine andere chemische Konstitution und somit für eine tautomere Formel sprechen, für ersteres



, für letzteres



so ist auf Grund der erhaltenen Depolarisationswerte (Nitroso-Depolarisationen) wohl kaum eine andere als die hier getroffene Annahme angänglich.

In alkalischer Lösung dagegen macht sich im allgemeinen eine Bevorzugung eines Isomeren für einen hohen Depolarisationswert nicht geltend.

p-Nitrobenzoësäure hat die höchsten, *m*-Verbindung die tiefsten.

o-Nitrobenzaldehyd hat die höchsten, *m*-Verbindung die tiefsten.

o-Nitranilin hat die höchsten, *p*-Verbindung die tiefsten.

m-Nitrophenol hat die höchsten, *p*-Verbindung die tiefsten.

m-Nitrotoluol hat die höchsten, *p*-Verbindung die tiefsten.

Man sieht, dass hier die Paraverbindung die geringste Depolarisationsenergie der *H*-Elektrode gegenüber aufweist.

Der Grund, warum ich meine Aufmerksamkeit diesen Nitrokörpern schenkte, war, wie ich schon in der Einleitung hervorhob, dass ich nachzuweisen suchte, ob schon in ihrem Depolarisationspotential die Eigentümlichkeit begründet sei, dass Ortho- und Paraisomere bei ihrer elektrolytischen Reduktion Diamine liefern, während die Reduktion der Metaverbindungen hauptsächlich Azoxyprodukte liefert.

Elbs, welcher zuerst auf diese Verhältnisse hingewiesen hat[1]), ist es auch gelungen, die chemische Ursache dieses Verhaltens dieser Isomeren anzugeben. Seine Erklärung gründet sich auf die Thatsache, dass Ortho- und Paranitroaniline und -Nitrophenole bei ihrer Reduktion als Zwischenprodukt Chinonimid-Derivate zu bilden im stande sind, während den Metaverbindungen diese Eigenschaften abgehen. Indem diese Chinonimide entstehen können, ist für Elbs die Möglichkeit ihrer sofortigen Reduktion zu den entsprechenden Aminen gegeben. Während die Metaderivate, da sie diese Stufe nicht zu durchlaufen vermögen, einer andern Reaktion unterworfen sind.

Nach Bamberger ist die erste Reduktionsstufe eines Nitrokörpers das Nitroso- und Phenylhydroxylaminderivat.

Die weiteren möglichen Umwandlungen sind nun folgende:

1. Es kondensiert sich ein Molekül Nitrosoverbindung mit einem Molekül Hydroxylaminverbindung zum Azoxyderivat.
2. Das Hydroxylaminderivat wird sofort zur Amidogruppe reduziert, indem die Zwischenstufe der Chinonimidverbindung durchlaufen wird.
3. Das Hydroxylaminprodukt — es ist dies eine Reaktion in ganz untergeordnetem Grade — kondensiert sich unter dem Einfluss von Alkalilauge zum Azoderivat.

Für uns kommen nur die Reaktionen 1 und 2 in Betracht; welche von den beiden wirklich stattfindet, hängt lediglich von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die eine oder die andere Reaktion verläuft.

a. Ueberwiegt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxylaminstufe die Kondensationsgeschwindigkeit des Nitrosoproduktes mit dem Hydroxylaminprodukte, so ist das Endprodukt vornehmlich Amidoprodukt.
b. Kondensieren sich Nitroso- und Hydroxylaminprodukt rascher als die Reduktion dieser Körper zu den Amidoverbindungen vor sich geht, so ist das Hauptprodukt Azoxyverbindung.

Da *o*- und *p*-Nitroanilin und *o*- und *p*-Nitrophenol bei ihrer elektrolytischen Reduktion hauptsächlich Amidoprodukt liefern, so folgt daraus, dass Reaktion a die bevorzugte ist.

Da Metaderivate bei ihrer Reduktion Azoxyprodukte liefern, so folgt daraus, dass die Reaktion nach b verläuft.

Dass es nicht nötig ist, die Bildung der Azoxykörper aus Metaderivaten nur dadurch zu erklären, dass Amine sich nicht bilden können, wegen der Unmöglichkeit, Chinonimid-Zwischenprodukt zu liefern, folgt aus dem Umstande, dass in kleiner Menge stets Amine vorgefunden werden, wie Elbs selbst angiebt. Es können also ebenfalls Amine entstehen, ohne dass die Chinonimidstufe berührt wird. So ist es denn auch erklärlich, warum das Reduktionspotential der Metanitrobisubstitutionsprodukte durch einen besonders hohen oder tiefen Depolarisationswert nicht ausgezeichnet ist, da der Energie-Inhalt nicht der Nitrogruppe, sondern der der Nitroso- und der Hydroxylamingruppe den Verlauf weiterer Umwandlungen beherrscht. Es kann also die Potentialmessung der Nitrokörper die Frage nicht lösen, wie der Reduktionsverlauf sich vollzieht, vielmehr kann es nur die der entsprechenden Nitroso- und Hydroxylaminstufe.

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 133; cf. auch **7**, 328.

Unterziehen wir nun die Depolarisationswerte von Isomeren aus verschiedenen Gruppen einem Vergleiche.

Solche Isomere sind die Nitrosamine des Anilins und ihre Umlagerungsprodukte, die Paranitrosobasen.

Einige der chemischen Unterschiede sind in Kürze folgende:

Paranitrosobasen sind gemäss der Stellung der Nitrosogruppe im Kern sehr reaktionsfähig; Nitrosamine verhalten sich sehr inert, gemäss der Stellung der Nitrosogruppe in der Seitenkette.

Starke Reduktionsmittel vermögen keine Reduktion hervorzubringen, sondern spalten die labil gebundene Nitrosogruppe ab.

Analog dem chemischen Verhalten ist auch das elektrochemische; während der mittlere Depolarisationswert für Paranitrosokörper in saurer Lösung 0,55 Volt beträgt, vermögen die Nitrosamine die Wasserstoffelektrode um höchstens 0,16 Volt zu depolarisieren.

Die untersuchten Körper dieser Klasse waren sämtlich alkylierte oder phenylierte Nitrosamine. Dass acylierte Derivate ein abweichendes Verhalten von dem der alkylierten Nitrosamine gegenüber der Wasserstoffelektrode zeigen würden, war um so wahrscheinlicher, als erstere auch chemisch von Grund aus anders charakterisiert sind, als die alkylierten. Als acyliertes Nitrosamin wählte ich das Nitrosoacetanilid, und es gelang mir in der That, wie schon jetzt bemerkt sein soll, Reduktionspotentiale an der *H*-Elektrode (0,46 Volt) zu erhalten, die für die Zugehörigkeit zu einer Gruppe sprechen, in die es schon aus rein chemischen Gründen verwiesen wurde.

Es mag daran erinnert werden, dass Bamberger die Beziehungen des Nitrosoacetanilids zu den normalen Diazotaten und zu den Isodiazotaten klarlegte, indem er nachwies, dass kalte verdünnte Kalilauge das Nitrosoderivat zu normalem Diazotat verseift, während konzentrierte heisse Alkalilauge Isodiacetatbildung bewirkt[1]; ferner, dass Natrium-Methylat mit Nitrosoacetanilid sich zu Diazobenzolmethylester[2] umsetzt; dass dem Nitrosoacetanilid Umsatzreaktionen mit Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Thiophen) zukommen, die es zu einem Diazoniumkörper stempeln[1]. Die dem tautomeren Nitrosoacetanilid zukommenden Formeln sind also:

$$C_6H_5 - N - OCOCH_3 \qquad C_6H_5N - NO$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$N \qquad\qquad\qquad\qquad (CH_3CO)$$

Nitrosoacetanilid verhält sich in saurer Lösung (n/1 H_2SO_4 und 4n CH_3COOH) der *H*-Elektrode gegenüber als Diazoniumkörper, in alkalischer als Nitrosamin.

Um nun diese Verhältnisse klarzulegen, bedurfte es einer eingehenden Untersuchung einiger Diazoniumkörper, um für diese den Gruppendepolarisationswert zu bestimmen. Zu diesem Zwecke bestimmte ich die Depolarisationsenergie des Diazobenzolsulfats und des Paranitrodiazobenzolsulfats. Bei der Berücksichtigung ihrer grossen Zersetzlichkeit war die gewöhnliche Methode zu modifizieren. Unter den die Zersetzung bedingenden Faktoren ist vor allen Dingen die Temperatur zu berücksichtigen. Ich arbeitete demnach auch bei 0° C. Wie aber Votozek und Zenisek[2] nachgewiesen haben, besteht noch eine andere Ursache zur Zersetzung, wenn nämlich die Diazosalze in Berührung mit platiniertem Platin kommen. Elektrolysiert man kathodisch Diazosalze, so geht eine der Sandmeyerschen analoge Reaktion vor sich.

Diese Erscheinung liess mich nun eine Methode für den Fall finden, falls auch bei meinen Untersuchungen solche Störungen sich bemerkbar machen sollten, um trotzdem meinem Ziele näher zu kommen. Ich hoffte dadurch, dass ich die Diazoniumverbindungen in statu nascendi auf die *H*-Elektrode wirken liess, einen Depolarisationswert zu erhalten, der der unzersetzten Verbindung entspräche. Hierzu benutzte ich die Eigenschaft gewisser Isodiazosalze, sich in mineralsaurer Lösung zu den Diazoniumsalzen zu isomerisieren. So geht Isodiazobenzolkalium in schwefelsaurer Lösung augenblicklich selbst bei 0° C. in Diazobenzolsulfat über. *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium geht bei höherer Temperatur rasch mit H_2SO_4 ebenfalls in *p*-Nitrodiazobenzolsulfat über. Ausser diesem auf indirekten Wege dargestellten Diazo-

1) B. B. **27**, 917.
2) B. B. **30**, 366.

1) B. B. **30**, 366.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 485.

sulfat bereitete ich mir nach der Vorschrift von Knövenagel[1]) trockenes Diazosulfat aus Anilinsulfat, Isoamylnitrit und Alkohol. Das ausgeschiedene Salz wurde durch Waschen mit Alkohol und Aether vom Amylitrit befreit und auf Thontellern getrocknet. Für die Versuche wurde stets eine gekühlte Pipette verwendet, um Zersetzung der Diazoverbindungen vor dem Eintritt in das Gefäss vorzubeugen. Diazobenzolacetat stellte ich mir im Depolarisationsgefäss selbst in der Weise dar, dass ich 1 ccm einer molekularen Diazobenzolsulfat-Lösung in auf 0° C. abgekühlte vierfach normale Natriumacetat-Lösung einfliessen liess und die Depolarisation bestimmte; vorher wurde jeweilen natürlich das reine Wasserstoffpotential in dieser Lösung bestimmt.

49. Nitrosoacetanilid 168

wurde dargestellt nach der Vorschrift von O. Fischer[2]). Schmelzpunkt nicht 40° C., sondern 50,5° C.[3]).

a) Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 0° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,10 E. P. = — 0,51 D. W. = 0,30.
b) Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 35° C. $Hg \longrightarrow H$.
E. K. = — E. P. = — D. W. = 0,46.
c) Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 35° C. Statt der alkoholischen Lösung dieses Depolarisators wurde für diesen Versuch 1 ccm einer molekularen Nitrosoacetanilid-Eisessiglösung verwendet.

$Hg \longrightarrow H$.
E. K. = (—) 0,44 E. P. = — 1,06 D. W. = 0,855.
d) Elektrolyt 4 n CH_3COOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,038 E. P. = — 0,58 D. W. = 0,41.
e) Elektrolyt n/1 KOH. 0° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,92 E. P. = 0,30 D. W. = 0,17.
f) Elektrolyt n/1 KOH. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,93 E. P. = 0,31 D. W. = 0,19.

Diazoniumsalze.

50. Diazobenzolsulfat.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 0° C.

Diazobenzolsulfat dargestellt nach Knövenagel[4]). Zur Verwendung kommt die wässerige molekulare Lösung fertig gebildeten trockenen Salzes.

$H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,12 E. P. = — 0,49 D. W. = 0,27.
Elektrolyt H_2SO_4. . 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,12 E. P. = — 0,49 D. W. = 0,24.

Diazobenzolsulfat dargestellt durch Umlagerung von Isodiazobenzolkalium mittels Schwefelsäure im Depolarisationsgefäss mit 10 ccm n/1 H_2SO_4 bei 0° C.

$Hg \longrightarrow H$.
E. K. = 0,02 E. P. = — 0,64 **D. W. = 0,42.**
n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,05 E. P. = 0,56 D. W. = 0,35.

51. Diazobenzolacetat,

dargestellt durch Umsetzen von Diazobenzolsulfat (1 ccm molekularer wässeriger Sulfatlösung) mit 10 ccm einer 4 n Natriumacetat-Lösung im Depolarisationsgefäss.

Elektrolyt 4 n CH_3COOH. 0° C. $Hg \longrightarrow H$.
E. K. = 0,40 E. P. = — 1,02 D. W. = 0,47.

52. *p*-Nitrodiazobenzolsulfat

wurde dargestellt durch Umlagerung aus *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium[1]) mit Schwefelsäure bei 35° C. im Depolarisationsgefäss selbst.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4. 35° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,03 E. P. = — 0,585 D. W. = 0,37.

Vergleichen wir die Depolarisationswerte des Diazobenzolsulfates des in statu nascendi erzeugten mit demjenigen des als solches in das Depolarisationsgefäss eingeführten, so fällt der grosse Unterschied beider Werte auf. Es scheint, dass, obwohl peinliche Sorgfalt darauf verwendet wurde, die Lösung des Diazobenzolsulfats nicht über 0° sich erwärmen zu lassen, trotzdem bei Berührung mit der Wasserstoffelektrode eine Zersetzung sich geltend macht, wie sie von Votozek und Zenisek schon beobachtet worden ist. Die wiederholt ausgeführten Versuche gaben übereinstimmend für Diazolsulfat, dessen Lösung ich in den Depolarisationsapparat gab, einen Wert von nur 0,27, während in statu nascendi erzeugtes stets einen sehr hohen von 0,42 hervorbringt. Beim *p*-Nitrodiazobenzolsulfat scheint die Depolarisation eine der aufgewendeten Menge des Depolarisators nicht entsprechende zu sein, da der Augenschein zeigt, dass die Lösung nicht vollständig umgelagert ist, indem sie stets

1) B. B. **23**, 2995; **28**, 2049.
2) B. B. **9**, 464.
3) cf. auch B. B. **27**, 915, Bamberger.
4) B. B. **23**, 2995; **28**, 2049.

1) B. B. **27**, 514.

noch *p*-Nitrophenylnitrosamin enthält (gelbe, schwer lösliche Flocken, Depolarisationspotential 0,37). Vergleicht man nun den Depolarisationswert des Diazobenzosacetats mit demjenigen des Nitrosoacetanilids in 4/n CH_3COOH und in n/1 H_2SO_4, so fällt eine merkwürdige Analogie in der Grössenordnung der Werte auf und es bestätigt diese Thatsache die von Bamberger ausgesprochene und durch das Experiment belegte Ansicht, dass letzterem, als tautomerer Verbindung, auch die Formel des Diazoniumacetats zukommen könne.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, dass die Depolarisationsmessungen des Nitrosoacetanilids in saurer Lösung ausserordentlichen Schwankungen unterworfen sind. Hieran ist vor allem seine ungeheure Zersetzlichkeit in Lösung schuld. Bei dieser wird vorerst salpetrige Säure abgespalten (mit Jodkaliumstärke nachzuweisen), die an sich eine sehr starke Depolarisation hervorbringt. Man kann die Zersetzlichkeit des Nitrosoacetanilids auf diesem Wege sogar quantitativ verfolgen. Es kommt stets darauf an, in welchem Zeitpunkte man, nachdem die Lösung hergestellt wurde, die Messung vorgenommen hat. Aus Versuch c der Versuchsserie 49 am Nitrosoacetanilid, zu welchem ich eine molekulare Eisessiglösung verwendete, ersieht man, dass die Depolarisation des Nitrosamins fast so stark ist wie die reiner salpetriger Säure! (0,855 gegenüber 0,89.) Es hat es also Eisessig in kürzester Frist fast total in Acetanilid und salpetrige Säure zu spalten vermocht. Noch will ich bemerken, dass für die Messung sub b die alkoholische Lösung in demselben Augenblicke verwendet wurde, als die letztere Spur festen Körpers sich aufgelöst hatte. Die Lösung stellte ich bei Zimmertemperatur her. Die Untersuchung des Nitrosoacetanilids in alkalischer Lösung ergiebt Werte, die dasselbe als Nitrosamin erkennen lassen. Die Verseifung dieses Nitrosamins zum normalen Diazotat[1]) durch Alkalien ist kein so glatter Prozess, dass sich diese Umwandlung am Galvanometer scharf beobachten liesse. Die Gegenwart von Nitrit — durch Zersetzung des Nitrosokörpers durch *KOH* entstanden —, welches die stärkere Depolarisation zur Folge hat, als das normale Diazotat (siehe weiter unten S. 30) verdeckt völlig die andern im Elektrolyten vor sich gehenden Reaktionen.

1) B. B. **27**, 1179, Bamberger.

Untersuchung des Diazobenzolsulfats in alkalischer Lösung.

Diese führte ich in der Weise aus, dass ich 1 ccm einer molekularen wässerigen Diazobenzolsulfatlösung in den Elektrolyten gab, der aus 10 ccm n/1 Kalilauge bestand. Die Depolarisationsmessung ergab folgenden Wert:

$$H \longrightarrow Hg.$$

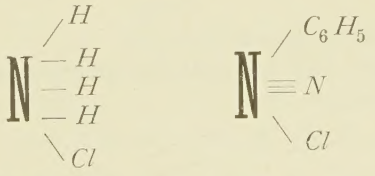
E. K. = 1,07 E. P. = 0,45 D. W. = 0,02

Man sieht, dass dieselbe sehr gering ist und es drängt sich, wenn man sich der grossen Depolarisationswerte von Diazokörpern in saurer Lösung (0,46 Volt) erinnert, die Frage nach der Ursache dieser abnormen Abweichung in alkalischer Lösung auf. Zur Erklärung müssen wir einen Blick auf die Konstitutionsverhältnisse werfen, wie sie sich aus den chemischen Erscheinungen konstruieren lassen.

Es hat sich gezeigt, dass die Diazoniumsalze mit den Ammoniumsalzen in vielen Punkten verglichen werden können, ja, dass erstere vielfach die Analoga der letzteren sind. Aus folgenden Gründen:

Diazoniumsalze sind ebenso stark elektrolytisch dissociiert wie die entsprechenden Ammoniumsalze, beide sind hydrolytisch gar nicht gespalten.

Diazoniumsalze geben Doppelsalze vom gleichen Typus und denselben Eigenschaften wie Ammoniumsalze[1]) (*Pt Hg*). Auch bezüglich des physikochemischen Verhaltens zeigt sich eine auffallende Analogie, indem die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniumkations fast ebenso gross ist, wie die des quaternären Ammonium-Ions. Diese Analogie zwischen den beiden Körperklassen ruft nach einem Ausdruck in der Konstitutionsformel. Es muss wie in den Ammoniumsalzen, ein *H*-Atom der Diazoniumsalze als fünfwertig angenommen werden; daraus ergiebt sich, dass drei Wasserstoffatome der Ammonverbindung in den Diazosalzen durch ein dreifach gebundenes Stickstoffatom ersetzt sind.



1) B. B. **31**, 1612; cf. auch B. B. **28**, 2754.

Gleich wie aber in den Ammoniumverbindungen die Fünfwertigkeit des N-Atoms nur so lange sich beständig zeigt, als das Anion stark negativen Charakter hat, jedoch Tendenz zeigt, in den dreiwertigen Zustand überzugehen, wenn das stark negative Ion, z. B. Cl, durch das weniger saure Hydroxyl ersetzt wird, so zeigen auch Diazoniumverbindungen in Berührung mit Alkalien eine analoge Tendenz, intramolekulare Atomverschiebungen vor sich gehen zu lassen, die durch einen Uebergang der Pentavalenz des einen N-Atoms zur Trivalenz bedingt sind[1]).

Die Leitfähigkeit der Ammoniakflüssigkeit zeigt, dass nur der geringste Teil der Molekeln in die Ionen $\overset{+}{N}H_4$ und $\overset{-}{O}H$ gespalten ist, während der grösste Teil einem intermolekularen Verfall in NH_3 und H_2O anheim fällt.

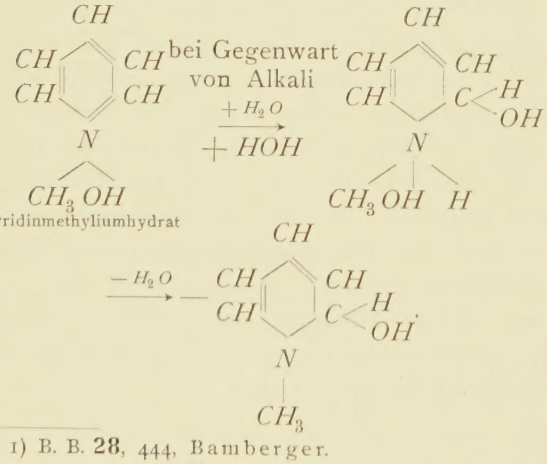
$$\left[\overset{V}{N}H_4OH\right] \longrightarrow \overset{III}{N}H_3 + H_2O.$$

Beim Diazoniumhydrat macht sich folgende Isomerisation geltend:

$$C_6H_5\overset{V}{N}(\equiv N)-OH \longrightarrow C_6H_5\overset{III}{N}=N-OH$$

Diazoniumhydrat — normales Diazohydrat. 2)

Die Unbeständigkeit des Diazoniumhydrates in alkalischem Medium konnten Davidson und Hantzsch[3]) damit begründen, indem sie auf das analoge Verhalten von substituierten Ammoniumhydraten hinwiesen, in denen zwei Alkylgruppen durch ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom oder einen mehrwertigen Kohlenstoffring ersetzt werden.



1) B. B. **28**, 444, Bamberger.

2) Uebergang des Phenylazoniumradikals in das Phenylazoradikal

$$C_6H_5\overset{V}{N}\equiv N \qquad C_6H_5\overset{III}{N}=N-$$

3) B. B. **31**, 1612, Davidson und Hantzsch.

Wie sich Pyridinmethyliumhydrat, das eine Base ist, in Berührung mit Alkali zu einem nicht mehr basischen, einem sekundären Alkohol isomerisiert, so verwandelt sich das Diazoniumhydrat, das zwischen N und N eine dreifache Bindung enthält, in alkalischer Lösung in einen ebenfalls nicht mehr basischen Körper um. Die Isomerisation kann folgendermaassen geschehen (Intermediäre H_2O-Anlagerung und H_2O-Abspaltung):

$$C_6H_5N(\equiv N)-OH \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5N(-OH)-OH \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-N(=N-OH)$$

Hantzsches Syndiazotat.

Durch Kalilauge wird aus Diazosäuresalz, z. B. dem Sulfat, zunächst Diazoniumhydrat gebildet; dieses ist eine starke Base, ist elektrolytisch in die Ionen gespalten, geht jedoch bei Vermehrung der Hydroxyl-Ionen (durch einen Ueberschuss an Alkali) in die Neutralmolekel des Diazoniumhydrats über. Je vollständiger die Diazonium-Ionen zurückgedrängt werden, desto völliger ist die Isomerisation des Diazoniumhydrates zum oximähnlichen normalen Kaliumdiazotat.

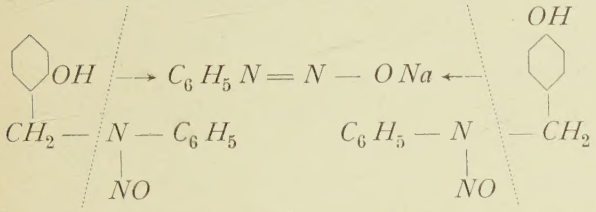
Dies sind die Vorgänge, wie sie bei meinen Versuchen der Depolarisationsmessung des Diazoniumsulfats in n/1-Kalilauge stattfanden. Das Ausbleiben einer starken Depolarisation bedeutet einen fast völligen Uebergang des Diazoniumhydrates in das normale Diazotat.

Während ich mich mit der Potentialmessung von Nitrosaminen beschäftigte, drängte sich die Frage auf, welchen Wert wohl Isodiazokörper bei dieser Depolarisationsmessung geben würden. Es war um so interessanter dies zu erfahren, als schon ein grosses chemisches Material zusammengetragen war — Schraube, Bamberger, von Pechmann, Hantzsch — das zum Teil gegen, zum Teil für die Auffassung der Isodiazokörper als Nitrosamine sprach, gleichzeitig jedoch auch für die Aufklärung der Konstitution der Diazoniumkörper von ausserordentlicher Bedeutung war.

Schraube, der das Isodiazobenzolkalium rein darstellte[1]), gelang die Ueberführung dieses Körpers durch Methylierung in das wohldefinierte Methyphenylnitrosamin.

1) B. B. **27**, 514, Schraube und Schmidt.

Umgekehrt erhielt Bamberger aus Methylphenylnitrosamin bei der Kalischmelze Isodiazobenzolkalium[1]); leichter gelingt die Ueberführung des *o*- und *p*-Oxybenzylphenylnitrosamin



mit verdünnter Natronlauge schon in der Kälte in das Isodiazobenzolnatrium[2]).

Durch Mineralsäuren wird aus dem Isodiazosalzen freies Isodiazohydrat abgeschieden, das sich aber augenblicklich zur Diazoniumverbindung isomerisiert. Verdünnte Essigsäure scheidet in der Kälte das freie Isodiazohydrat ab, das sich jedoch bedeutend langsamer umlagert. Letztere Thatsache bot mir die Möglichkeit, das Potential des freien Isodiazohydrates, das Schraube wie auch Bamberger als freies Phenylnitrosamin auffasst, zu messen.

Ich bestimmte die Potentialerniedrigung bei o° C. in einem Elektrolyten, der aus n/1 Essigsäure bestand; ebenso maass ich die Depolarisationen am *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium unter denselben Bedingungen. Beide Salze stellte ich mir dar nach den Vorschriften von Schraube und Schmidt (siehe Ann. 28). Vor der Messung wurde das Isodiazobenzolkalium jeweilen in absolutem Alkohol gelöst und durch Aether gefällt; das *p*-Isodiazobenzolnatrium aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Isodiazobenzolhydrat.

Ein Kubikcentimeter einer molekularen alkoholischen (nicht wässerigen, weil sofort Zersetzung eintritt) Lösung von Isodiazobenzolkalium von o° C. wurde in den Elektrolyten, bestehend aus 10 ccm n/1 Essigsäure von o° C. gegeben.

Elektrolyt n/1 CH_3COOH o° C. $H \longrightarrow Hg$
E. K. = 0,23 E. P. = — 0,45 D. W. = 0,17.

Um den Einfluss der Säure auf das Isodiazobenzolkalium zu zeigen, teile ich nochmals zum Vergleiche den Depolarisationswert mit, den ich erhielt, als ich statt n/1 Essigsäure n/1 Schwefelsäure, ebenfalls bei o° verwendete.

Elektrolyt n/1 H_2SO_4 o° C. $Hg \longrightarrow H$.
E. K. = (—) 0,02 E. P. = — 0,64 D. W. = 0,42.

p-Nitroisodiazobenzolhydrat.

Elektrolyt n/1 CH_3COOH o° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,25 E. P. = — 0,37 D. W. = 0,15.
Elektrolyt n/1 H_2SO_4 o° C. $H \longrightarrow Hg$.
E. K. = 0,23 E. P. = — 0,38 D. W. = 0,155.

Man sieht hieraus, dass der isomerisierende Einfluss von Mineralsäure sich bei o° C. auf das *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium kaum geltend macht.

Zum Vergleiche dieser für die Isodiazohydrate erhaltenen Depolarisationswerte mit den für Nitrosamine erhaltenen, teile ich die letzteren nochmals mit.

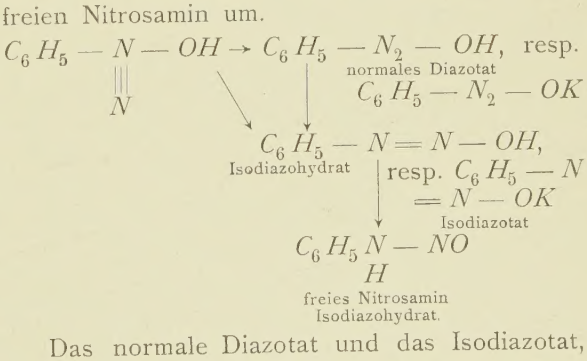
Methylphenylnitrosamin n/1 H_2SO_4 35° C. D. W. = 0,15.

Methylphenylnitrosamin n/1 KOH 35° C. D. W. = 0,17.

Der Vergleich zeigt eine völlige Analogie.

Die Untersuchung des Isodiazobenzolkaliums in alkalischer Lösung ergiebt einen Depolarisationswert Null. Es deutet der Unterschied zwischen den Depolarisationswerten des freien Isodiazohydrates und des Isodiazobenzolkaliums auf einen Unterschied in der Natur beider Körper.

Nach Schraube und Bamberger entsteht aus Diazoniumhydrat durch Alkali je nach der Konzentration und den Temperaturbedingungen normales Diazohydrat, resp. normales Kaliumdiazotat oder Isodiazohydrat, resp. Kaliumisodiazotat. Das Isodiazohydrat lagert sich zum freien Nitrosamin um.



Das normale Diazotat und das Isodiazotat, welche vielleicht nur stereoisomer sind, zeigen bezüglich ihrer Einwirkung auf die Wasserstoffelektrode dieselbe Reaktion, sie zeigen keine Depolarisation.

---

1) B. B. **27**, 1179 Bamberger.

2) Ann. d. Chemie **334**, 92, Bamberger und Jens-Müller.

Ganz abweichend ist das Verhalten des *p*-Nitroisodiazobenzolnatriums in alkalischer Lösung der Wasserstoffelektrode gegenüber.

Elektrolyt n/1 *KOH* 0° C.

E. K. = 0,59 E. P. = — 0,03 D. W. = 0,46.

Elektrolyt n/1 *KOH* 35° C.

E. K. = 0,74 E. P. = + 0,12 D. W. = 0,38.

Man sieht, dass die hier beobachtete Depolarisation den Depolarisationswert der Diazokörper erreicht. Die Vermutung, dass die Nitrogruppe ihren depolarisierenden Einfluss auf die *H*-Elektrode geltend machen würde, musste bei der Beobachtung, dass das *p*-Nitroisodiazohydrat, wie auch das *p*-Nitromethylphenylnitrosamin geringere Depolarisationen als „reine" Nitrokörper aufweisen, weichen. Der Elektrolyt erweist sich schon nach ganz kurzer Zeit als stark nitrobenzolhaltig. Eine Erklärung des Reaktionsmechanismus habe ich nicht finden können.

Zusammenstellung der Resultate.

In der vorstehenden Arbeit wurde die Depolarisation einer Wasserstoffelektrode bei Gegenwart eines reduzierbaren Körpers an 53 wesentlich der aromatischen Reihe angehörenden Körpern untersucht.

Zur Anwendung gelangten Nitroso-, Nitrokörper und Nitrosamine, Isodiazo- und Diazoniumkörper.

Die Untersuchung der Depolarisation erfolgte mit Berücksichtigung ihres Verlaufes mit der Zeit und in Abhängigkeit von der Konzentration.

Sie wurde durchgeführt in n/1 Schwefelsäure, n/1 Kalilauge, wo nötig, in Essigsäure, bei 35° C., und, wenn nötig, bei 0° C.

1. Die Reduktionsenergie des Wasserstoffes an platiniertem Platin kann gegenüber reduzierbaren Körpern „als Depolarisationswert" in Volts angegeben werden.

2. Analog konstituierten Körpern kommen analoge Depolarisationswerte zu.

3. Verschieden konstituierten Körpergruppen entsprechen verschiedene Gruppen von Depolarisationswerten.

4. Die absoluten Werte der in saurer Lösung untersuchten Körperklassen sind folgende:

a) Nitrosokörper = 0,64 — 0,5,
b) Mononitrokörper = 0,33 — 0,23,
c) Nitrosamine und Isodiazohydrate = 0,16 — 0,09,
d) Diazoniumkörper = 0,47 — 0,37,
e) Isodiazo = normale Diazotate depolarisieren nicht.

5. Gesetzmässigkeiten haben sich bei Isomeren innerhalb einer Gruppe nicht durchweg ergeben.

6. In saurer Lösung hat sich von Isomeren von Nitrobisubstitutions-Produkten die Orthoverbindung als die *H*-Elektrode am stärksten depolarisierend herausgestellt.

7. Die Methode der Bestimmung des Depolarisationswertes ergiebt für die beiden untersuchten Isodiazohydrate ihre Zugehörigkeit zu den Nitrosaminen.

Die vorliegende Arbeit führte ich im Elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums als Assistent am Physikalisch-chemischen und Elektrochemischen Institut vom Ende des Wintersemesters 1900/01 bis Neujahr 1902 aus.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Richard Lorenz

für die vielfachen Unterstützungen, die er mir während dieser Arbeit zu teil werden liess, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich, 31. Dezember 1901.